

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
19 octobre 2006 (19.10.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/108985 A1

(51) Classification internationale des brevets :

B01J 35/00 (2006.01) **A61L 2/232** (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) **A61L 2/238** (2006.01)
C03C 17/25 (2006.01) **C04B 41/50** (2006.01)
C03C 25/42 (2006.01)

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE**; 39
Quai Lucien Lefranc, F-AUBERVILLIERS 93300 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2006/050319

(22) Date de dépôt international : 10 avril 2006 (10.04.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

0550921 11 avril 2005 (11.04.2005) FR
0552093 7 juillet 2005 (07.07.2005) FR

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18 Avenue D'alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
JACQUIOD, Catherine [FR/FR]; 46 allée de la Pomeraié, F-91190 Gif Sur Yvette (FR). **GUENEAU, Léthicia** [FR/FR]; 60 avenue de Paris, F-94300 Vincennes (FR). **VANPOULLE, Sophie** [FR/FR]; 16 rue Auguste Blanqui, F-94250 Gentilly (FR). **GARREC, Ronan** [FR/FR]; 34 rue Jean Jacques Rousseau, F-92600 Asnières Sur Seine (FR). **LECONTE, Jean-Gérard** [FR/FR]; 75 boulevard Saint Denis, F-92400 Courbevoie (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: MICROBICIDAL SUBSTRATE

(54) Titre : SUBSTRAT MICROBICIDE

(57) Abstract: The invention relates to a substrate comprising at least one active photocatalytic compound for use under the conditions of illumination of an inside of a building or transport vehicle serving to neutralize the microorganisms coming in contact therewith, and to methods for preparing the microbicidal substrate as well as to uses thereof as a glazing or other substrate for disinfecting, filtering and ventilating.

(57) Abrégé : L'invention concerne un substrat comportant au moins un composé photocatalytique actif dans les conditions d'illumination d'un intérieur de bâtiment ou de véhicule de transport, destiné à neutraliser les microorganismes entrant en contact avec lui, ainsi que ses procédés de préparation et ses utilisations comme vitrage ou autre substrat pour la désinfection, filtration, ventilation.

WO 2006/108985 A1

SUBSTRAT MICROBICIDE

La présente invention a pour but de détruire en totalité ou en partie, ou tout au moins bloquer le développement de microorganismes tels que bactéries, virus, champignons notamment en espace confiné tel qu'intérieur de bâtiment ou de véhicule de transport.

Par blocage de leur développement, on entend que la quantité de microorganismes est tout au plus maintenue, ou en légère diminution : on parle alors par exemple d'une fonctionnalité bactériostatique, tandis qu'une fonctionnalité bactéricide désigne une diminution plus substantielle de la quantité de bactéries.

Ainsi l'invention s'attaque-t-elle par exemple aux problèmes

- de toutes infections nosocomiales dont des sources connues peuvent être l'air, l'eau, les mains ou vêtements des occupants, les surfaces intérieures de l'hôpital, ou encore
- des légionelles se formant notamment dans les canalisations d'eau, les dispositifs/gaines de ventilation, systèmes de climatisation...

Les microorganismes visés par l'invention sont pathogènes pour l'homme ou non. On cite en particulier et à titre non limitatif

- comme bactéries : Bacillus, Bordetella, Borrelia, Brucella, Campylobacter, Chlamydomphila, Clostridium, Corynebacterium diphteriae, Escherichia coli, Haemophilus influenzae, Legionella, Listeria, Mycobacterium leprae, tuberculosis, Mycoplasma, Neisseria, Pseudomonas, Salmonella, Staphylocoques, Streptocoques, Treponema pallidum, Vibrio cholerae, Yersinia pestis ...
- comme virus : SRAS, SIDA, grippe, hépatite, herpès, zona, varicelle, coronavirus, Ebola ...
- comme champignons : mycose, Aspergillus, Candida ...

Le but de l'invention, défini ci-dessus, est atteint par l'invention qui a pour objet un substrat comportant au moins un composé photocatalytique actif dans les conditions d'illumination d'un intérieur de bâtiment ou de véhicule de transport, destiné à neutraliser les microorganismes entrant en contact avec lui.

Comme composé photocatalytique on entend l'un ou plusieurs des composés TiO_2 , WO_3 , CdO_3 , In_2O_3 , Ag_2O , MnO_2 et Cu_2O_3 , Fe_2O_3 , V_2O_5 , ZrO_2 , RuO_2 et Cr_2O_3 , CoO_3 , NiO , SnO_2 , CeO_2 et Nb_2O_3 , KTaO_3 et SrTiO_3 , $\text{K}_4\text{NbO}_{17}$...

Parmi ceux-ci on préfère tout particulièrement TiO_2 , au moins partiellement cristallisé sous forme anatase et/ou rutile et, dans une moindre mesure, SrTiO_3 et $\text{K}_4\text{NbO}_{17}$.

5 Les conditions d'illumination d'un intérieur de bâtiment ou de véhicule de transport sont caractérisées par un spectre constitué essentiellement de lumière visible et d'une faible quantité d'ultraviolet résiduel. Le composé photocatalytique selon l'invention est donc sélectionné de manière à être actif sous lumière visible, ou à avoir une activité sous ultraviolet considérablement accrue par rapport à celle des composés photocatalytiques classiques.

10 Par le terme neutraliser, on entend ici au minimum le maintien de la quantité de départ des microorganismes ; l'invention exclut une augmentation de cette quantité. Le développement et la prolifération des microorganismes sont ainsi empêchés et, dans la quasi-totalité des cas, la surface de recouvrement des microorganismes diminue, même en cas de maintien de leur quantité. La
15 neutralisation des microorganismes peut aller selon l'invention, jusqu'à leur destruction totale.

Les microorganismes neutralisés peuvent être pathogènes pour l'homme, dans ce cas l'invention procure un avantage pour la santé humaine. Ils peuvent être aussi non pathogènes pour l'homme : il peut alors s'agir de préserver la
20 propreté d'un substrat transparent en évitant la formation de champignons ...

Selon une première variante, ledit composé photocatalytique comprend TiO_2 soumis à un traitement thermique sous une atmosphère d'azote ou d'azote et d'au moins un gaz réducteur pendant une durée suffisante pour le rendre apte à absorber des photons du visible. Le traitement thermique est effectué à une
25 température d'au moins 250 °C et pouvant aller jusqu'à 700 °C, pendant quelques fractions de secondes à quelques heures. On utilise, comme gaz réducteur, au moins l'un parmi l'hydrogène et les hydrocarbures tels que le méthane, le rapport en volume azote : gaz réducteur(s) étant notamment compris entre 100:0 et 50:50. Le traitement thermique est susceptible de
30 correspondre à un traitement de recuit ou à un traitement de trempe classiques d'un substrat verrier.

Selon une seconde variante, le substrat comporte en association intime un premier composé photocatalytique et un second composé présentant un saut d'énergie entre le niveau supérieur de sa bande de valence et le niveau inférieur

de sa bande de conduction correspondant à une longueur d'onde dans le domaine du visible. Ledit premier composé photocatalytique est choisi parmi ceux déjà cités, et ledit second composé parmi GaP, CdS, $\text{KTa}_{0,77}\text{Nb}_{0,23}\text{O}_3$, CdSe, SrTiO_3 , TiO_2 , ZnO, Fe_2O_3 , WO_3 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , Eu_2O_3 de manière non limitative. L'association intime des deux composés peut être obtenue par un procédé non réactif, par exemple par mélange de poudres et traitement thermique dans un liant, ou par voie liquide après mélange de solutions, puis traitement thermique et/ou séchage. Elle peut être aussi obtenue par un procédé réactif tel qu'une pyrolyse liquide ou de gaz (CVD thermique) à partir de précurseurs des deux composés, ou qu'une pulvérisation cathodique en utilisant une cible constituée par exemple d'un mélange de deux métaux précurseurs desdits premier et second composés.

La première et la seconde variante ont toutes deux pour objet l'obtention d'un composé photocatalytiquement actif sous illumination de spectre visible exclusivement, spectre majoritairement présent en intérieur de bâtiment, véhicule de transport.

Selon une troisième variante, ledit composé photocatalytique est intégré dans une structure mésoporeuse. Cette structure à base d'au moins un composé – notamment oxyde – de l'un au moins des éléments Si, W, Sb, Ti, Zr, Ta, V, B, Pb, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, In, Fe, Mo ... comprend un réseau tridimensionnel de pores de diamètres compris entre 2 et 50 nm communiquant les uns avec les autres. Une réalisation de cette variante consiste en une couche mésoporeuse à base de silice intégrant des nanoparticules de TiO_2 cristallisées anatase et de taille 50 nm environ. Cette couche peut être obtenue par voie liquide en employant des agents de structuration tels que bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), ou copolymère blocs polyoxyéthylène-polyoxypropylène qui sont dégradés par traitement thermique, laissant place aux mésopores. Concernant les détails de ce procédé, il est fait référence à la demande WO 03/87002.

Cette troisième variante met à disposition un substrat dont l'activité photocatalytique sous rayonnement ultraviolet est considérablement exacerbée, ce qui est utile en présence d'une faible illumination d'ultraviolet résiduel telle qu'en intérieur de bâtiment, véhicule de transport ...

Conformément à cette troisième variante, des agents fonctionnels tels que microbicides, désodorisants, antibactériens ou autres sont avantageusement contenus dans les pores de la structure.

5 Selon les trois variantes décrites précédemment, ledit composé photocatalytique comprend avantageusement TiO_2 dopé par N et/ou S et/ou au moins un ion métallique et, en particulier :

- TiO_2 dopé par N est obtenu par voie liquide à partir d'au moins un précurseur contenant Ti en présence d'au moins un composé à fonction ammonium, puis traitement thermique ;
- 10 - TiO_2 dopé par V, Cr, Mn, Mo, In, Sn, Fe, Ce, Co, Cu, Nd, Zn, W, Nb, Ta, Bi, Ni, Ru en concentration de 0,5 à 10 % molaire est obtenu par coprécipitation d'un composé du titane tel qu'un alkoxyde et d'un sel métallique, suivie d'un traitement thermique.

En insérant ainsi au moins un de ces éléments métalliques dans le réseau cristallin de l'oxyde de titane, on augmente le nombre de porteurs de charges. Ce dopage peut aussi se faire seulement en surface de l'oxyde de titane ou le cas échéant de l'ensemble du revêtement dont il fait partie, dopage de surface réalisé en recouvrant au moins une partie du revêtement d'une couche d'oxydes ou de sels métalliques.

20 De préférence, ledit composé photocatalytique, ou au moins une partie du revêtement qui l'incorpore, sont recouverts par un métal noble sous forme de couche mince du type Pt, Rh, Ag, Pd. Ainsi amplifie-t-on le phénomène photocatalytique en augmentant le rendement et/ou la cinétique des réactions photocatalytiques. D'autre part, Ag est un microbicide.

25 De préférence, le substrat de l'invention est à base de verre ou de polymère(s) notamment transparent ou un substrat céramique ou substrat vitrocéramique ou substrat en matériau architectural du type enduit de façade, dalles ou pavé de béton, béton architectonique, parpaing, brique, tuile, matériau à composition cimentaire, terre cuite, ardoise, pierre, surface métallique, ou substrat fibreux à base verrière du type laine minérale d'isolation, ou fils de verre de renforcement, tissu, matériau de revêtement de paroi de bâtiment tel que papier peint, ou à base de bois ou peinture.

30 En particulier, le substrat de l'invention est en verre plat, notamment sodocalcique. Le terme plat désigne ici un substrat en plaque plane ou à faces

courbes ou cintrées, monolithique ou feuilleté, le cas échéant assemblé en vitrage multiple délimitant au moins une lame de gaz isolante.

Dans le cas où le substrat est en verre plat, ledit composé photocatalytique est avantageusement associé avec interposition

- 5 - de sous-couches de croissance hétéroépitaxiale dudit composé photocatalytique ;
- de sous-couches qui font barrière à la migration des alcalins (du verre sodocalcique notamment) ;
- de sous-couches à fonctionnalité optique ;
- 10 - de sous-couches à contrôle thermique ; et/ou
- de sous-couches conductrices, antistatiques ...

Selon une réalisation particulièrement intéressante, ledit composé est contenu dans une couche d'épaisseur comprise entre 5 nm et 1 μ m.

En ce qui concerne le procédé de dépôt dudit composé photocatalytique, 15 trois variantes principales sont recommandées :

- par pulvérisation cathodique, à température ambiante, sous-vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions, avec utilisation d'une cible métallique Ti ou TiO_x avec $x < 2$ et d'une atmosphère oxydante ou avec utilisation d'une cible TiO_2 et d'une atmosphère inerte ;
- 20 - par un procédé de pyrolyse en phase solide, liquide ou gazeuse de type CVD ;
- par procédé sol-gel.

L'invention a d'autre part pour objet l'utilisation du substrat décrit ci-dessus

- 25 - comme surface d'intérieur de bâtiment collectif tel qu'hôpital ou de maison individuelle ou appartement, de mobilier, ou d'intérieur de tout véhicule de transport terrestre, aquatique ou aérien, y compris comme vêtement ou tout accessoire porté par l'occupant.
- comme vitrage autonettoyant, notamment anti-buée, antisalissures et anti-
30 condensation, notamment pour le bâtiment du type vitrage multiple, double vitrage, vitrage pour véhicule de transport du type pare-brise, lunette arrière, vitrage latéral d'automobile, vitrage pour train, avion, bateau, vitrage utilitaire tel que d'aquarium, de vitrine, de serre, d'ameublement intérieur – tablette, cabine de douche –, de mobilier

urbain, miroir, écran de système d'affichage du type ordinateur, télévision, téléphone, vitrage électrocommandable tel que vitrage électrochrome, à cristaux liquides, électroluminescent, vitrage photovoltaïque, lampe.

- dans la filtration de liquide ou de gaz, des dispositifs d'aération et/ou climatisation, gaines de ventilation, canalisations d'eau.

L'invention est illustrée par l'exemple suivant.

Exemple

On dépose sur le verre sous forme encore d'un ruban de verre float, une sous-couche à base d'oxycarbure de silicium noté par commodité SiOC (sans préjuger du taux réel d'oxygène et de carbone dans le revêtement) – le verre est un verre clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur, tel que commercialisé par Saint-Gobain Glass France sous la dénomination Planilux-. Cette sous-couche est déposée par CVD à partir de précurseurs Si, en particulier d'un mélange de SiH₄ et d'éthylène en dilution dans de l'azote, à l'aide d'une buse disposée au-dessus et transversalement au ruban de verre float d'une ligne de production de verre plat, dans l'enceinte float, quand le verre est encore à une température d'environ 550 à 600°C. Le revêtement obtenu a une épaisseur d'environ 50 nm et un indice de réfraction d'environ 1,55. On découpe des échantillons de 10 cm x 10 cm du verre float muni de sa sous-couche SiOC barrière aux alcalins ainsi obtenu ; ces échantillons sont lavés, rincés, séchés et soumis à un traitement UV ozone pendant 45 min.

On forme sur la sous-couche un revêtement à structure mésoporeuse.

La composition liquide de traitement est obtenue en mélangeant dans une première étape 22,3 ml de tétraéthoxysilane, 22,1 ml d'éthanol absolu, 9 ml de HCl dans de l'eau déminéralisée (pH 1,25) jusqu'à ce que la solution devienne limpide, puis en plaçant le ballon au bain marie à 60°C pendant 1h.

Dans une deuxième étape, on ajoute au sol obtenu précédemment une solution d'un copolymère blocs polyoxyéthylène-polyoxypropylène commercialisé par la société BASF sous la marque enregistrée Pluronic PE6800 (masse molaire 8000), en proportions telles que le rapport molaire PE6800/Si = 0,01. Ceci est obtenu en mélangeant 3,78 g de PE6800, 50 ml d'éthanol et 25 ml du sol.

Les nanoparticules de TiO₂ cristallisées anatase et de taille 50 nm environ sont ajoutées à la composition liquide ainsi obtenue juste avant le dépôt sur

échantillon, en quantité telle que $Ti/Si = 1$. Le dépôt se fait par spin coating en quantité de départ de 3 ml par échantillon. (D'autres techniques de dépôt équivalentes sont le dip coating, la pulvérisation, l'enduction laminaire, le roll coating, le flow coating...)

5 Les échantillons sont ensuite soumis au traitement de recuit suivant :

- 30 min 100 °C palier 2 h ;
- 15 min 150 °C palier 2 h ;
- 15 min 175 °C palier 2 h ;
- 10 min 200 °C pas de palier ;
- 10 - 3 h 20 min 300 °C palier 1 h ;
- 2 h 30 min 450 °C palier 1 h.

Les pores du revêtement ainsi formé ont une taille de 4 – 5 nm.

On vérifie par analyse SIMS du revêtement à structure mésoporeuse que le rapport atomique Ti/Si est exactement identique à celui de la composition
15 liquide de départ. L'analyse SIMS permet également de vérifier que les nanoparticules sont réparties de façon homogène dans les trois dimensions du revêtement.

On effectue une étude comparée de l'adhésion en conditions dynamiques sous irradiation ultraviolet d'une culture bactérienne sur verre muni de la seule
20 couche SiOC, et sur verre muni de la couche SiOC revêtue de la couche TiO_2 formées comme décrit ci-dessus.

Est utilisée une lampe caractérisée par la longueur d'onde de 312 nm et une puissance de 100 W/m².

La bactérie est *Staphylococcus epidermidis* (ATCC 12228), distribuée par
25 « American type culture collection ». La souche conservée sous forme lyophilisée était remise en suspension dans 9 ml de TSB (trypto-case soy broth) et incubée 15 heures à 37 °C, puis les cultures étaient réparties en cryotubes supplémentées en glycérol (15 %) et stockées à – 80 °C (stock principal). TSB est une composition de milieu de culture, dont 30 g de poudre sont dilués dans
30 un litre d'eau distillée (pH = 7,3) et se répartissent comme suit :

- Bio-tripcase = 17 g
- Bio-soyase = 3 g
- Chlorure de sodium = 5 g
- Biphosphate potassique = 2,5 g

- Glucose = 2,5 g

Pour obtenir le stock secondaire ou stock de travail, on réalise un repiquage à partir du stock principal dans 200 ml de TSB. Le bouillon est ensuite incubé à 37 °C. Au bout de 24 h, du glycérol 15 % y est ajouté pour protéger les bactéries. La suspension obtenue est ensuite distribuée dans les tubes Eppendorf (1ml/tube) et conservée à – 20 °C.

Après décongélation rapide, le contenu d'un tube Eppendorf est prélevé et ajouté à 9 ml de TSB (1^{er} repiquage ou R1). Le bouillon est ensuite incubé à 37 °C pendant 24 h. Le deuxième repiquage (R2) est réalisé dans des conditions analogues, à l'exception du temps d'incubation. Finalement, 1 ml du bouillon R2 était prélevé et ajouté à 200 ml de TSB (R3).

Le suivi de la croissance permet de déterminer le début de la phase stationnaire atteint après 15 h d'incubation de la culture R3. L'étude de l'adhésion bactérienne sera réalisée sur la culture R3 âgée de 17 heures, ce qui correspond à la phase stationnaire de croissance des bactéries.

La croissance des bactéries est évaluée par des mesures de densité optique en absorbance (DO) à la longueur d'onde 620 nm en utilisant un spectromètre « Spectronic 401 » (Miltron Roy). Un ml de la suspension R3 est prélevé à intervalles de temps régulier et ajouté dans une cuve qui est ensuite placée dans le spectromètre afin de mesurer la DO. La représentation de la DO en fonction du temps constitue la courbe de croissance.

Le milieu utilisé dans les différentes expérimentations est l'eau physiologique (solution de NaCl 0,15M ou eau ϕ) ou diluée cent fois (solution de NaCl 0,0015M ou eau ϕ -2). Pour avoir une suspension bactérienne, on centrifuge la culture R3 3 fois 10 minutes à 7000g à une température de 4 °C. Le culot est resuspendu soit en eau ϕ , soit en eau ϕ -2 selon les techniques utilisées (MATS, mobilité électrophorétique, adhésion en conditions statiques/dynamiques, etc). La concentration bactérienne est ajustée à une valeur de DO (en absorption). Ainsi, pour assurer que la concentration bactérienne est toujours du même ordre de grandeur pour une série de manipulations, on dilue la suspension de manière à avoir toujours la même valeur de DO. Pour connaître la concentration bactérienne, on utilise la méthode de comptage des cellules viables ou dénombrement sur un milieu solide.

Les essais en condition dynamique permettent de suivre la cinétique du processus d'adhésion bactérienne sur la surface solide. Le support est placé dans une cellule d'adhésion en dynamique. Une suspension bactérienne dans l'eau ϕ d'environ 3.10^6 UFC/ml est mise en circulation dans la cellule grâce à une pompe péristaltique réglée à un débit de 15mL/min afin d'assurer un régime laminaire ($Re=10$). Le régime laminaire, contrairement au régime turbulent, ne favorise pas les impacts surface-micro-organismes. Ainsi, l'adhésion bactérienne dans ce cas ne dépend pas des conditions d'écoulements, mais des propriétés des surfaces elles-mêmes et du liquide suspendant.

L'adhésion des micro-organismes sur la surface de verre est suivie à l'aide d'un microscope (Leica, objectif x10). Toutes les 10 minutes, une image est prise. Par une analyse informatique de celle-ci, on peut déterminer le pourcentage de recouvrement de chaque image et construire ainsi une courbe qui représente le pourcentage de recouvrement de la surface par les bactéries en fonction du temps de contact.

Les essais d'adhésion en conditions dynamiques ont été réalisés avec la culture R3 âgée de 22 heures.

On constate que le taux de recouvrement atteint des valeurs constantes :

- de 35 % en 30 heures pour le verre nu ;
- de 15 % en 20 heures pour le verre TiO_2 .

Par conséquent, les bactéries adhèrent moins bien au verre TiO_2 .

D'autre part, dans les exemples du document WO 03/087002 mettant en œuvre le même verre TiO_2 (couche mésoporeuse), on montre que celui-ci présente une activité photocatalytique même sous faible irradiation UV telle qu'à l'intérieur d'un bâtiment ou d'un véhicule de transport. On peut supposer que cette activité photocatalytique n'est pas sans effet sur les bactéries elles-mêmes pour expliquer leur taux de recouvrement beaucoup plus faible.

De plus, toujours sous irradiation d'UV même faible, le verre TiO_2 devient plus hydrophile. Une circulation d'eau peut ainsi décrocher les cellules bactériennes notamment mortes de la surface du verre TiO_2 plus efficacement que de la surface du verre nu.

Ainsi cet exemple met-il en évidence la propriété autonettoyante du verre TiO_2 vis-à-vis des bactéries testées.

Cette couche est donc indiquée pour des applications de destruction au moins partielle, ou arrêt du développement de microorganismes, notamment en intérieur.

REVENDICATIONS

1. Substrat comportant au moins un composé photocatalytique actif dans les conditions d'illumination d'un intérieur de bâtiment ou de véhicule de transport, destiné à neutraliser les microorganismes entrant en contact avec lui.
2. Substrat selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit composé photocatalytique comprend TiO_2 soumis à un traitement thermique sous une atmosphère d'azote ou d'azote et d'au moins un gaz réducteur pendant une durée suffisante pour le rendre apte à absorber des photons du visible.
3. Substrat selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comporte en association intime un premier composé photocatalytique et un second composé présentant un saut d'énergie entre le niveau supérieur de sa bande de valence et le niveau inférieur de sa bande de conduction correspondant à une longueur d'onde dans le domaine du visible.
4. Substrat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit composé photocatalytique est intégré dans une structure mésoporeuse.
5. Substrat selon la revendication 4, caractérisé en ce que des agents fonctionnels tels que microbicides sont contenus dans les pores de ladite structure.
6. Substrat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit composé photocatalytique comprend TiO_2 dopé par N et/ou S et/ou au moins un ion métallique.
7. Substrat selon la revendication 6, caractérisé en ce que TiO_2 dopé par N est obtenu par voie liquide à partir d'au moins un précurseur contenant Ti en présence d'au moins un composé à fonction ammonium, puis traitement thermique.
8. Substrat selon la revendication 6, caractérisé en ce que TiO_2 dopé par V, Cr, Mn, Mo, In, Sn, Fe, Ce, Co, Cu, Nd, Zn, W, Nb, Ta, Bi, Ni, Ru, en concentration de 0,5 à 10% molaire est obtenu par coprécipitation d'un composé du titane tel qu'un alkoxyde et d'un sel métallique, suivie d'un traitement thermique.
9. Substrat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit composé photocatalytique, ou au moins une partie du revêtement qui

l'incorpore, sont recouverts par un métal noble sous forme de couche mince du type Pt, Rh, Ag, Pd.

10. Substrat selon l'une des revendications précédentes, à base de verre ou de polymère (s) notamment transparent ou substrat céramique ou substrat vitrocéramique ou substrat en matériau architectural du type enduit de façade, dalles ou pavé de béton, béton architectonique, parpaing, brique, tuile, matériau à composition cimentaire, terre cuite, ardoise, pierre, surface métallique, ou substrat fibreux à base verrière du type laine minérale d'isolation, ou fils de verre de renforcement, tissu, matériau de revêtement de paroi de bâtiment tel que papier peint, ou à base de bois ou peinture.
11. Substrat selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il est en verre plat, notamment sodocalcique.
12. Substrat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit composé photocatalytique est contenu dans une couche d'épaisseur comprise entre 5 nm et 1 μ m.
13. Procédé de préparation d'un substrat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on effectue le dépôt dudit composé photocatalytique par pulvérisation cathodique, à température ambiante, sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions, avec utilisation d'une cible métallique Ti ou TiO_x avec $x < 2$ et d'une atmosphère oxydante ou avec utilisation d'une cible TiO_2 et d'une atmosphère inerte.
14. Procédé de préparation d'un substrat selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'on effectue le dépôt dudit composé photocatalytique par un procédé de pyrolyse en phase solide, liquide ou gazeuse de type CVD.
15. Procédé de préparation d'un substrat selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'on effectue le dépôt dudit composé photocatalytique par un procédé sol-gel.
16. Utilisation d'un substrat selon l'une des revendications 1 à 12 comme surface d'intérieur de bâtiment collectif tel qu'hôpital ou de maison individuelle ou appartement, de mobilier, ou d'intérieur de tout véhicule de transport terrestre, aquatique ou aérien, y compris comme vêtement ou tout accessoire porté par l'occupant.

17. Utilisation d'un substrat selon l'une des revendications 1 à 12 comme vitrage autonettoyant, notamment anti-buée, antisalissures et anti-condensation, notamment pour le bâtiment du type vitrage multiple, double vitrage, vitrage pour véhicule de transport du type pare-brise, lunette arrière, vitrage latéral d'automobile, vitrage pour train, avion, bateau, vitrage utilitaire tel que d'aquarium, de vitrine, de serre, d'ameublement intérieur – tablette, cabine de douche –, de mobilier urbain, miroir, écran de système d'affichage du type ordinateur, télévision, téléphone, vitrage électrocommandable tel que vitrage électrochrome, à cristaux liquides, électroluminescent, vitrage photovoltaïque, lampe.
18. Utilisation d'un substrat selon l'une des revendications 1 à 12 dans la filtration de liquide ou de gaz, des dispositifs d'aération et/ou climatisation, gaines de ventilation, canalisations d'eau.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2006/050319

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J35/00 B01J37/00 C03C17/25 C03C25/42 A61L2/232
A61L2/238 C04B41/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A61L B01J C03C C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 037 289 A (CHOPIN ET AL) 14 March 2000 (2000-03-14) column 1, lines 9-22 column 2, lines 5-21 column 3, lines 8-21 column 4, line 24 - column 5, line 2 column 6, lines 22-38 column 7, lines 6-64 column 9, lines 59-67; examples 3,5	1-3,6, 8-17
X	WO 03/087002 A (SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE; GUENEAU, LETHICIA; RONDET, MAURICETTE) 23 October 2003 (2003-10-23) cited in the application the whole document	1-6,8, 10-18

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 August 2006

Date of mailing of the international search report

06/09/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Maremonti, M

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see supplemental sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box III

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims: 1-12, 16

substrate comprising at least one photocatalytic compound, and its use as inner surface for a building or vehicle

2. Claim: 13

process for preparing a substrate comprising at least one photocatalytic compound by cathode sputtering

3. Claim: 14

process for preparing a substrate comprising at least one photocatalytic compound by CVD pyrolysis

4. Claim: 15

process for preparing a substrate comprising at least one photocatalytic compound by a sol-gel process

5. Claim: 17

use of a substrate comprising at least one photocatalytic compound as a glazing

6. Claim: 18

use of a substrate comprising at least one photocatalytic compound in liquid or gas filtration

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2006/050319

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 870 530 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD; NGS TECHNO-RESEARCH CO., LTD) 14 October 1998 (1998-10-14) page 2, lines 5-11 page 2, line 51 - page 3, line 43 page 4, lines 16-40 page 5, line 42 - page 6, line 21 -----	1-3,6-18
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200473 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 2004-739780 XP002376560 & JP 2004 283769 A (TOTO LTD) 14 October 2004 (2004-10-14) abstract -----	1-3,6-8, 10,16-18
X	EP 1 205 243 A (NEOMAT S.A) 15 May 2002 (2002-05-15) paragraphs [0001], [0009], [0010], [0016], [0017], [0019], [0020] -----	1,2,6,7, 10-12, 16-18
X	US 2002/147108 A1 (SATO KOJI ET AL) 10 October 2002 (2002-10-10) column 1, lines 18-56 column 4, line 13 - column 6, line 12 column 7, line 36 - column 8, line 38 column 9, lines 24-52 column 11, line 56 - column 17, line 46 -----	1-4,6, 8-15,17
X	US 2004/232819 A1 (HUANG CHU-CHUN ET AL) 25 November 2004 (2004-11-25) the whole document -----	1-3,6, 8-10,12, 17,18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2006/050319

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6037289	A	14-03-2000	AT 198733 T	15-02-2001
			AU 6992796 A	01-04-1997
			BR 9610289 A	21-12-1999
			CZ 9800756 A3	12-08-1998
			DE 69611618 D1	22-02-2001
			DE 69611618 T2	23-08-2001
			DK 850203 T3	29-01-2001
			EP 0850203 A1	01-07-1998
			ES 2155941 T3	01-06-2001
			WO 9710185 A1	20-03-1997
			JP 11512336 T	26-10-1999
			PL 325526 A1	03-08-1998
			PT 850203 T	31-07-2001
			TR 9800474 T1	21-05-1998
			US 6362121 B1	26-03-2002
WO 03087002	A	23-10-2003	AU 2003262137 A1	27-10-2003
			BR 0309276 A	22-02-2005
			CA 2482630 A1	23-10-2003
			CN 1662465 A	31-08-2005
			EP 1497234 A1	19-01-2005
			FR 2838734 A1	24-10-2003
			JP 2005528312 T	22-09-2005
			MX PA04010162 A	03-02-2005
			US 2006014050 A1	19-01-2006
			EP 0870530	A
WO 9805413 A1	12-02-1998			
US 6074981 A	13-06-2000			
US 6194346 B1	27-02-2001			
JP 2004283769	A	14-10-2004	NONE	
EP 1205243	A	15-05-2002	AU 2633102 A	21-05-2002
			WO 0238272 A1	16-05-2002
US 2002147108	A1	10-10-2002	NONE	
US 2004232819	A1	25-11-2004	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2006/050319

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J35/00 B01J37/00 C03C17/25 C03C25/42 A61L2/232 A61L2/238 C04B41/50		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) A61L B01J C03C C04B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 037 289 A (CHOPIN ET AL) 14 mars 2000 (2000-03-14) colonne 1, ligne 9-22 colonne 2, ligne 5-21 colonne 3, ligne 8-21 colonne 4, ligne 24 - colonne 5, ligne 2 colonne 6, ligne 22-38 colonne 7, ligne 6-64 colonne 9, ligne 59-67; exemples 3,5 -----	1-3, 6, 8-17
X	WO 03/087002 A (SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE; GUENEAU, LETHICIA; RONDET, MAURICETTE) 23 octobre 2003 (2003-10-23) cité dans la demande le document en entier ----- -/--	1-6, 8, 10-18
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 28 août 2006		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 06/09/2006
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Maramonti, M

Cadre II Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. Les revendications n^{os} se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:

2. Les revendications n^{os} se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:

3. Les revendications n^{os} sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre III Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

1. Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.

2. Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.

3. Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n^{os}

4. Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n^{os}

Remarque quant à la réserve

- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant
- Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. revendications: 1-12,16

Substrat comportant au moins un composé photocatalytique et son utilisation comme surface d'intérieur de bâtiment ou de véhicule.

2. revendication: 13

Procédé de préparation d'un substrat comportant au moins un composé photocatalytique par pulvérisation cathodique.

3. revendication: 14

Procédé de préparation d'un substrat comportant au moins un composé photocatalytique par pyrolyse de type CVD.

4. revendication: 15

Procédé de préparation d'un substrat comportant au moins un composé photocatalytique par un procédé sol-gel.

5. revendication: 17

Utilisation d'un substrat comportant au moins un composé photocatalytique comme vitrage.

6. revendication: 18

Utilisation d'un substrat comportant au moins un composé photocatalytique dans la filtration de liquide ou de gaz.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2006/050319

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 870 530 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD; NGS TECHNO-RESEARCH CO., LTD) 14 octobre 1998 (1998-10-14) page 2, ligne 5-11 page 2, ligne 51 - page 3, ligne 43 page 4, ligne 16-40 page 5, ligne 42 - page 6, ligne 21	1-3,6-18
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200473 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 2004-739780 XP002376560 & JP 2004 283769 A (TOTO LTD) 14 octobre 2004 (2004-10-14) abrégé	1-3,6-8, 10,16-18
X	EP 1 205 243 A (NEOMAT S.A) 15 mai 2002 (2002-05-15) alinéas [0001], [0009], [0010], [0016], [0017], [0019], [0020]	1,2,6,7, 10-12, 16-18
X	US 2002/147108 A1 (SATO KOJI ET AL) 10 octobre 2002 (2002-10-10) colonne 1, ligne 18-56 colonne 4, ligne 13 - colonne 6, ligne 12 colonne 7, ligne 36 - colonne 8, ligne 38 colonne 9, ligne 24-52 colonne 11, ligne 56 - colonne 17, ligne 46	1-4,6, 8-15,17
X	US 2004/232819 A1 (HUANG CHU-CHUN ET AL) 25 novembre 2004 (2004-11-25) le document en entier	1-3,6, 8-10,12, 17,18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2006/050319

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6037289	A	14-03-2000	AT 198733 T	15-02-2001
			AU 6992796 A	01-04-1997
			BR 9610289 A	21-12-1999
			CZ 9800756 A3	12-08-1998
			DE 69611618 D1	22-02-2001
			DE 69611618 T2	23-08-2001
			DK 850203 T3	29-01-2001
			EP 0850203 A1	01-07-1998
			ES 2155941 T3	01-06-2001
			WO 9710185 A1	20-03-1997
			JP 11512336 T	26-10-1999
			PL 325526 A1	03-08-1998
			PT 850203 T	31-07-2001
			TR 9800474 T1	21-05-1998
US 6362121 B1	26-03-2002			
WO 03087002	A	23-10-2003	AU 2003262137 A1	27-10-2003
			BR 0309276 A	22-02-2005
			CA 2482630 A1	23-10-2003
			CN 1662465 A	31-08-2005
			EP 1497234 A1	19-01-2005
			FR 2838734 A1	24-10-2003
			JP 2005528312 T	22-09-2005
			MX PA04010162 A	03-02-2005
			US 2006014050 A1	19-01-2006
			EP 0870530	A
WO 9805413 A1	12-02-1998			
US 6074981 A	13-06-2000			
US 6194346 B1	27-02-2001			
JP 2004283769	A	14-10-2004	AUCUN	
EP 1205243	A	15-05-2002	AU 2633102 A	21-05-2002
			WO 0238272 A1	16-05-2002
US 2002147108	A1	10-10-2002	AUCUN	
US 2004232819	A1	25-11-2004	AUCUN	