

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/114274 A1

(43) Date de la publication internationale
6 août 2015 (06.08.2015)

- (51) Classification internationale des brevets :
C03C 17/245 (2006.01) C03C 17/34 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/050222
- (22) Date de dépôt international :
30 janvier 2015 (30.01.2015)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1450773 31 janvier 2014 (31.01.2014) FR
1453964 30 avril 2014 (30.04.2014) FR
- (71) Déposant : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
[FR/FR]; 18 avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).
- (72) Inventeur : CLABAU, Frédéric; 67 rue Pascal (Bât C), F-75013 Paris (FR).
- (74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; Département Propriété Industrielle, 39 quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))



WO 2015/114274 A1

(54) Title : EASY-TO-CLEAN GLASS COMPRISING AN OUTER LAYER CONTAINING ZINC AND TIN OXIDE

(54) Titre : VITRAGE FACILE A NETTOYER COMPRENANT UNE COUCHE EXTERNE A BASE D'OXYDE D'ÉTAIN ET DE ZINC

(57) Abstract : The invention relates to glass for damp environments, comprising a glass substrate coated on at least part of its surface with a layer of oxide, said layer being a single layer or the last layer of a stack of layers of dielectric materials, wherein said layer consists of a zinc and tin oxide.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un vitrage pour environnement humide comprenant un substrat verrier revêtu sur au moins une partie de sa surface d'une couche d'oxyde, ladite couche étant unique ou la dernière couche d'un empilement de couches de matériaux diélectriques, dans lequel ladite couche est un oxyde d'étain et de zinc.

VITRAGE FACILE A NETTOYER COMPRENANT UNE COUCHE EXTERNE A BASE D'OXYDE D'ETAIN ET DE ZINC

L'invention est relative à un vitrage incorporant un substrat verrier comprenant
5 sur au moins une partie de sa surface un revêtement résistant à l'humidité et
facile à nettoyer.

L'invention s'applique en particulier au domaine de l'ameublement intérieur,
plus particulièrement lorsque le substrat est destiné à être agencé dans un
environnement humide, notamment une salle-de-bain, le substrat formant par
10 exemple la paroi verrière d'une cabine de douche ou d'un pare-baignoire, ou la
face avant d'un miroir.

Il est connu qu'un environnement humide induit une corrosion des substrats
verriers jusqu'à l'apparition visible de traces blanches, et qu'en parallèle ces
15 substrats se salissent rapidement du fait de dépôts de saletés, notamment du
calcaire ou du savon.

Afin de ne pas gêner la visualisation et dans un souci d'esthétique et de facilité
de nettoyage, ces substrats verriers sont, de manière connue, revêtus pour la
20 plupart de couches hydrophobes du type silicones ou molécules fluorées. On
peut notamment citer le verre commercialisé sous le nom Aquacontrol® de la
société SAINT-GOBAIN.

De manière connue, un revêtement hydrophobe permet à l'eau déposée sur
25 celui-ci de perler sous forme de gouttes. Lorsque les gouttes sont assez
grosses, elles s'écoulent naturellement par gravité sur la surface verticale et ne
laissent donc pas de traces de calcaire en séchant.

Dans le domaine des vitrages ou revêtements dits hydrophobes, on distingue
30 généralement, pour évaluer les interactions entre le vitrage et l'eau :

- l'angle de contact θ , qui permet d'évaluer le caractère plus ou moins hydrophobe d'une surface placée en position horizontale et

- le volume de glissement qui évalue plus directement la propension d'une goutte à glisser le long de la paroi du vitrage en position inclinée ou verticale, en tenant compte notamment de l'état de surface de celui-ci (en particulier de la rugosité et de l'homogénéité chimique de ladite surface).

5

Par angle de contact, on entend l'angle formé par la surface du substrat et la tangente à la goutte au point de rencontre entre l'air, la goutte et le substrat.

Les revêtements organiques en silicone ou comprenant des molécules fluorées présentent les meilleures performances d'hydrophobie au sens précédemment décrit.

10

Cependant, la dureté de telles couches hydrophobes est par nature très faible (composés organiques), tandis que l'accroche entre ces couches et le substrat verrier est souvent assez mauvaise (particulièrement pour les silicones). Il en résulte qu'elles commencent à se dégrader rapidement (quelques semaines à quelques mois), laissant des parties de la surface hydrophiles tandis que d'autres restent hydrophobes. Cette inhomogénéité chimique tend à défavoriser l'écoulement global des gouttes d'eau le long de la paroi vitrée.

15

En outre, en présence d'eau, la surface du verre qui n'est plus protégée s'altère (se corrode) progressivement du fait de la perte des cations, notamment du type alcalins, présents initialement dans le matériau verrier. Sous l'effet de cette corrosion, la surface verrière voit sa rugosité augmenter, ce qui nuit également à l'évacuation des gouttes d'eau.

20

Par ailleurs, si en extérieur l'évacuation des gouttes d'eau sur un vitrage hydrophobe est favorisée par la présence d'un flux d'air tel que le vent (notamment sur des vitrages automobiles), en intérieur ce n'est pas le cas. Par conséquent, les petites gouttes d'eau dont le poids n'est pas suffisamment important ne vont pas s'écouler, formant ce qu'on désigne par la « buée », et vont laisser des traces de calcaire en séchant.

30

Aussi, bien qu'un revêtement hydrophobe utilisé sur un vitrage de salle-de-bain soit appréciable pour enlever facilement les salissures, il est grandement recommandé d'essuyer la vitre à l'aide d'une raclette pour la rendre propre et sèche après projection d'eau et formation de gouttes se détachant difficilement
5 seules.

Si le calcaire résiduel peut ensuite être nettoyé par des produits vendus dans le commerce comme anticalcaire, ces derniers agressent néanmoins le revêtement hydrophobe qui s'altère ainsi encore plus rapidement au cours du
10 temps.

Ainsi, lorsque l'utilisation de produits nettoyants conduit à l'agression du revêtement hydrophobe, voire le retire, le verre qui n'a pas de couche barrière se corrode très vite dans le temps, entraînant une augmentation de la rugosité
15 de sa surface. La surface verrière est par la suite de plus en plus difficile à nettoyer du fait de l'incrustation du calcaire dans la surface rendue rugueuse.

Enfin, les revêtements hydrophobes ne sont pas trempables, ce qui oblige à les déposer après l'étape de trempe du vitrage, qui vise à rendre ce dernier
20 résistant aux chocs, et donc après la découpe des panneaux verriers aux dimensions finales. Ceci occasionne évidemment un coût supplémentaire, et implique le plus souvent que le dépôt soit effectué chez les transformateurs du verre alors qu'ils ne sont pas nécessairement équipés pour cela.

25 En résumé, les revêtements hydrophobes classiques décrits précédemment offrent une efficacité limitée sur le dépôt de saletés à la surface du verre, ont une durée de vie relativement limitée, oscillant entre quelques mois et quelques années, et impliquent au final une protection contre la corrosion limitée dans le temps.

30 Il est en outre nécessaire de les déposer séparément sur un substrat verrier déjà préalablement trempé.

Au final, un tel revêtement hydrophobe est peu pratique pour des substrats verriers trempés, tels que ceux utilisés en salle de bains, pour lesquels les gouttes d'eau ne sont pas toujours essuyées après chaque projection, et qui sont destinés à être fréquemment nettoyés avec des produits agressifs.

5

D'autres solutions de vitrages pour salle de bains sont proposées à l'heure actuelle. En particulier, des couches carbonées type DLC (Diamond Like Carbon) ont été avancées dans les demandes WO2013184607A2 ou encore WO2013003186A1 de la société Guardian industries.

10

Un vitrage à tremper muni d'une couche DLC est commercialisé à l'heure actuelle sous la référence Showerguard ®. Il est indiqué que cette couche permet de faciliter le nettoyage du verre et de le rendre résistant au calcaire. La couche hydrophobe DLC présente un angle de contact θ initial de 70° et est indiquée comme étant trempable au sens précédemment indiqué, c'est-à-dire qu'il n'est plus nécessaire de déposer cette couche après l'étape de trempe de son support verrier.

15

Le premier inconvénient de cette couche DLC est lié à la trempe, qui est rendue possible uniquement grâce à l'ajout de trois couches par-dessus la couche DLC pour sa protection : une couche dense sensible à l'attaque acide, une couche dense barrière à l'oxygène et une couche polymère résistante à la rayure. La couche plastique est enlevée manuellement juste avant l'étape de trempe, et nécessite des outils de découpe spécifiques. Les deux couches denses sont supprimées après trempe grâce à un nettoyage au vinaigre, qui nécessite lui aussi des outils spécifiques. L'obtention du produit final monocouche via un produit quadri-couche initial s'avère donc au final être un procédé complexe et coûteux. Un autre inconvénient de la couche semble être sa coloration jaune, due à l'absorption par la couche DLC d'une partie du rayonnement visible.

20

25

30

L'invention a donc pour but de fournir un vitrage qui, au cours de sa transformation, de sa vie et de son utilisation, ne présente pas les inconvénients précités, en particulier l'apparition de corrosion, la coloration du vitrage, l'accumulation de calcaire à sa surface et l'utilisation d'outils spécifiques pour la transformation, et qui est facilement nettoyable. L'invention se propose également de fournir un vitrage dont la fabrication est simple et peu coûteuse, incorporant un revêtement pouvant subir l'étape de trempe de son support verrier sans dommage ni dégradation sensible de ses propriétés.

10 Plus précisément, l'invention se rapporte à un vitrage pour environnement humide comprenant un substrat verrier revêtu sur au moins une partie de sa surface d'une couche d'oxyde, ladite couche étant unique ou la dernière couche d'un empilement constitué de couches de matériaux diélectriques, caractérisé en ce que ladite couche est un oxyde de zinc et d'étain.

15 Par « couche de matériau diélectrique », on entend classiquement une couche constitué d'un matériau ne conduisant pas, ou sensiblement pas, le courant électrique, à l'exclusion donc des couches métalliques.

Par oxyde de zinc et d'étain, on entend au sens de la présente invention que
20 l'oxyde comprend essentiellement des cations des atomes de zinc et d'étain, sans toutefois exclure que d'autres cations, en particulier d'autres atomes métalliques tels que Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Bi, Ce, Ti, Zr, Nb and Ta, puissent être présents dans une quantité très minoritaire par rapport à la somme des atomes de zinc et d'étain, par exemple en une quantité inférieure
25 à 10% de ladite somme, ou même inférieure à 5% de ladite somme. L'insertion de tels cations peut notamment avoir pour but de favoriser le dépôt des couches d'oxyde sur le substrat par les techniques du magnétron, comme indiqué dans la demande WO 00/24686.

30 Selon une caractéristique, la couche d'oxyde d'étain et de zinc est déposée par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique (magnétron) et

présente par conséquent une forte densité, notamment supérieure à 90 % de la densité théorique du matériau massif.

Selon une autre caractéristique, l'oxyde de zinc et d'étain présente un rapport molaire Sn/Zn compris entre 30/70 et 70/30. De manière préférée, ledit rapport molaire Sn/Zn est compris entre 35/65 et 60/40 et de manière très préférée ledit rapport molaire Sn/Zn est compris entre 40/60 et 50/50.

Selon l'invention, la couche d'oxyde d'étain et de zinc présente une épaisseur comprise entre 5 et 100 nm. De préférence la couche présente une épaisseur comprise entre 10 et 50 nm. De manière très préférée, la couche présente une épaisseur inférieure à 30 nm, voire inférieure à 25 nm ou même inférieure à 20 nm.

De préférence, ladite couche d'oxyde d'étain et de zinc est unique et déposée directement sur le substrat verrier.

Ainsi, la couche selon l'invention a plusieurs rôles, elle est facile à nettoyer (fonction « easy-to-clean » selon les termes employés dans le domaine) et anti-corrosion (fonction de prévention de la corrosion du substrat), sans nécessiter de lui associer une quelconque autre couche. La couche est également hydrophobe.

En outre, l'invention se rapporte également à un vitrage tel que décrit précédemment et ayant subi une trempe visant à le rendre mécaniquement résistant.

Selon un mode avantageux, un vitrage trempé selon l'invention est obtenu par chauffage-trempe d'un vitrage tel que précédemment décrit, dans lequel la couche d'oxyde d'étain et de zinc est unique, de telle façon que le rapport Sn/Zn dans ladite couche soit compris entre 99/1 et 75/25, de préférence soit compris entre 98/2 et 80/20.

L'invention se rapporte également à l'utilisation d'un vitrage tel que décrit ci-dessus agencé dans un environnement humide dans lequel des gouttes d'eau sont destinées à se former sur le vitrage.

5

Le vitrage selon l'invention peut être en particulier un vitrage de salle-de-bain, notamment un vitrage de cabine de douche ou un pare-baignoire, ou encore un miroir. En d'autres termes, le vitrage selon l'invention peut avantageusement être configuré pour être utilisé en tant que vitrage de salle de bains et tout
10 particulièrement comme cabine de douche, un pare-baignoire, ou encore un miroir.

L'invention se rapporte également à un procédé d'obtention d'un vitrage tel que précédemment décrit. Ledit procédé permet l'obtention d'un vitrage trempé
15 et/ou bombé, comprenant un substrat verrier revêtu sur au moins une partie de sa surface d'une couche d'oxyde comprenant de l'étain et du zinc, ladite couche étant unique ou la dernière couche d'un empilement de couches en matériaux diélectriques. Ledit procédé comprend les étapes qui consistent à déposer l'empilement de couche ou ladite couche sur ledit substrat par une technique de
20 dépôt sous vide telle que la pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique et à effectuer le traitement thermique de trempe et/ou de bombage sur le substrat ainsi revêtu de la couche d'oxyde comprenant de l'étain et du zinc ou de l'empilement comprenant celle-ci.

25 Les inventeurs ont mis en évidence de manière inattendue le caractère hydrophobe de la couche d'oxyde de zinc et d'étain (aussi notée $\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}$ dans la suite de la description) au cours de son utilisation alors que celle-ci est initialement hydrophile. Sans que cela puisse être considéré comme un fait bien établi, les inventeurs pensent que les impuretés se déposant sur la
30 couche de $\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}$ initialement hydrophile lui confèrent après un bref temps d'utilisation une propriété au contraire hydrophobe, avec des angles de contact de l'ordre de 60-70°. Une telle propriété permet de façon inattendue d'envisager

l'utilisation d'une telle couche, de façon très avantageuse, comme revêtement (ou dernière couche d'un revêtement) de cabine de douche ou plus généralement pour toute autre utilisation dans laquelle un verre, soumis à des projections d'eau, doit évacuer rapidement celle-ci.

5

L'invention est maintenant décrite à l'aide des exemples suivants, uniquement illustratifs et nullement limitatifs de la portée de l'invention.

10 Les vitrages décrits dans ces exemples intègrent un substrat verrier comportant une unique couche de revêtement, dite couche « easy-to-clean », au moins sur une partie de surface, partie destinée à être exposée à un environnement humide, tel que dans une salle-de-bain, et plus particulièrement destinée à recevoir des projections d'eau.

15 Aucune autre couche n'est déposée au-dessus ou en-dessous de la couche « easy-to-clean ».

Le substrat est en verre sodo-calcique, d'une épaisseur par exemple de 2 mm, et commercialisé sous la référence PLANILUX® par la société déposante.

20 De manière conventionnelle, la couche d'oxyde comprenant de l'étain et du zinc est déposée sur le substrat verrier dans une enceinte de pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique (magnétron).

Plus précisément, deux cibles dont une en SnO_x et l'autre en ZnO constituent des cathodes et sont co-pulvérisées par un plasma de gaz argon et oxygène
25 dans l'enceinte selon les techniques classiques bien connues dans le domaine du dépôt de couches minces. Les différents rapports molaires des éléments Sn et Zn dans la couche d'oxyde finale tels que reportés dans le tableau 1 qui suit sont obtenus en réglant les puissances respectives appliquées sur chacune des deux cibles de zinc et d'étain. Plus précisément, après le dépôt et avant tout
30 traitement thermique, les ratios molaires Sn/Zn présents dans l'oxyde de zinc et d'étain (cf. tableau 1) sont mesurés par les techniques classiques XPS (spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X).

Pour chacune des réalisations, une couche d'épaisseur 80 nm de l'oxyde de zinc et d'étain $\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}$ est déposée.

Le substrat verrier ainsi revêtu est ensuite trempé selon les techniques habituelles dans le domaine.

5

Dans un premier temps, des vitrages selon l'invention sont réalisés et leurs performances sont mesurées, pour les différentes teneurs respectives en zinc et étain.

La coloration des différents vitrages ainsi obtenus est d'abord mesurée selon la représentation internationale et norme CIE $L^*a^*b^*$. Plus précisément, la valeur b^* est mesurée, une valeur positive importante indiquant une coloration jaune indésirable marquée. Les mesures sont effectuées avec un spectromètre UV-visible en transmission et en réflexion côté couche. Les différentes valeurs mesurées sont reportées dans le tableau 1 qui suit.

15 Les vitrages sont ensuite immergés 8h dans du vinaigre (produit d'entretien couramment utilisé pour la cabine de douche) pour mesurer leur résistance à la corrosion. La différence d'épaisseur de la couche entre sa valeur initiale et sa valeur finale est indiquée dans le tableau 1 qui suit.

Ratio molaire Sn/Zn dans la couche (avant trempe)	Valeur mesurée de b^*_T (en transmission) (après trempe)	Valeur mesurée de b^*_R (en réflexion) (après trempe)	Variation d'épaisseur (nm) après test vinaigre. (après trempe)
18/82	-2	7	15
28/72	-2	6	7
40/60	-2	7	3
46/54	-2	7	2
55/45	-3	10	2
67/33	-3	15	2
75/25	-4	20	1

20

Tableau 1

Les résultats reportés dans le tableau 1 qui précède montrent que de fortes teneurs en zinc dans l'oxyde conduisent à une faible résistance à la corrosion.

A l'inverse, de fortes teneurs en étain se traduisent par une bonne résistance chimique de la couche mais également par une coloration jaune marquée du vitrage muni de sa couche, en réflexion.

Les résultats reportés dans le tableau précédent démontrent que le meilleur compromis est ainsi atteint pour des valeurs du ratio molaire initiales avant trempe comprises entre 30/70 à 70/30, en particulier comprises entre 35/65 à 60/40, et en particulier comprises entre 40/60 et 50/50.

Des analyses complémentaires sur le vitrage trempé montrent que les compositions des couches d'oxyde d'étain après ladite trempe sont sensiblement différentes de celles des couches après dépôt : en particulier, le rapport Sn/Zn dans la couche après trempe augmente sensiblement, ce qui semble indiquer qu'une partie du zinc diffuse directement dans le verre à haute température.

L'analyse par XPS de la composition des couches après trempe montre que de tels échantillons, caractérisés par la présence d'une couche unique d'oxyde d'étain sur le substrat verrier, présentent le meilleur compromis, au sens précédemment décrit, lorsque le rapport molaire Sn/Zn dans ladite monocouche après trempe est compris entre 99/1 et 75/25 et avantageusement est compris entre 98/2 et 80/20.

Dans une deuxième série d'exemples, on vérifie également la trempabilité de la couche et notamment ses propriétés après le traitement thermique du substrat verrier, notamment par rapport aux autres couches utilisées aujourd'hui et décrites précédemment pour les vitrages de cabine de douche.

Plus précisément, une couche de 10 nm d'épaisseur d'oxyde mixte de zinc et d'étain est déposée par les techniques de pulvérisation magnétron sur un substrat de verre Diamant® de 8mm d'épaisseur, à partir d'une cible en alliage métallique SnZn dont le ratio atomique est de 45/55 (soit un ratio massique

60/40), dans un plasma d'argon et d'oxygène, introduits dans l'enceinte selon un ratio volumique de l'ordre de 1,8.

Le vitrage muni de la couche selon l'invention subit un chauffage à 700°C pendant 3 minutes suivi d'une trempe.

Ce vitrage ainsi obtenu selon l'invention est comparé à un premier vitrage de référence, présentant un revêtement hydrophobe usuel à base de silanes fluorés, en l'espèce un verre commercialisé sous la marque Aquacontrol® par la société déposante, obtenu grâce à une fonctionnalisation par chiffonnage d'un substrat verrier préalablement trempé.

Le vitrage obtenu selon l'invention est également comparé à un deuxième vitrage de référence, comprenant un revêtement hydrophobe à base de DLC, en l'espèce un vitrage trempé actuellement commercialisé sous la référence Showerguard®.

Enfin les performances des trois vitrages précédents sont comparées à celles du substrat verrier nu.

20

Les tests pratiqués sur les différents vitrages pour en comparer les performances reportées dans le tableau 2 sont décrits ci-après :

La valeur de l'absorption lumineuse est obtenue avec un spectromètre UV-Visible en mesurant la transmission et la réflexion de l'échantillon côté couche.

L'angle de contact à l'eau θ est mesuré avec une goutte de 2 μ L déposée à l'aide d'une seringue sur la surface horizontale du substrat et à l'aide d'une caméra adaptée.

Le volume limite de glissement est défini comme la valeur limite au-dessous de laquelle les gouttes ne s'écoulent plus à la surface d'un substrat tenu verticalement, leur poids n'étant plus suffisant pour les entraîner vers le bas.

30

Si l'angle de contact θ renseigne sur le caractère hydrophobe de la couche, le volume limite de glissement est plus représentatif des performances souhaitées du vitrage lors de son utilisation, notamment comme paroi de douche.

Ces deux valeurs sont obtenues après exposition des échantillons à l'air libre pendant 2 jours, afin de simuler les conditions d'utilisation réelles où les vitrages ne sont pas nettoyés avant utilisation.

Le test de Haute Humidité (HH) consiste à placer les échantillons dans une enceinte chauffée à 50°C et dans laquelle règne une humidité relative constante de 95% pendant 75 jours, puis à mesurer le flou apparu, le flou étant défini comme le rapport entre la transmission diffuse et la transmission totale. Ce flou est le résultat de la rugosification du substrat sous l'action de la corrosion. Ce test de vieillissement accéléré apparaît très représentatif des conditions réelles d'utilisation, sur une longue durée, du vitrage dans une atmosphère chaude et humide telle qu'une salle de bain.

La mesure du coefficient de friction vise à apprécier la facilité avec laquelle une raclette peut être utilisée à la surface du vitrage pour en nettoyer sa surface. Le coefficient de friction reporté dans le tableau 2 est mesuré au moyen d'un dispositif comprenant une raclette de 25 cm de longueur, disposée sur la surface du vitrage sur le côté recouvert par le revêtement. Sur la raclette est disposée une charge d'un kilogramme. On mesure à l'aide d'un dynamomètre, en newtons, la force nécessaire pour que la raclette puisse être déplacée à la vitesse de 4 m/min.

Les résultats obtenus pour les différents tests et les différents vitrages étudiés sont regroupés dans le tableau 2 qui suit :

Couche	Aucune (Verre nu)	Aquacontrol®	Showerguard®	Sn _x Zn _y O (invention)
Absorption	5,1	5,1	6,6	5,1
θ	30°	105°	70°	60°
V _{glissement}	Traînée	15 μ L	27 μ L	19 μ L
Coefficient de friction	0,55 N	0,50 N	0,75 N	0,60 N
Flou après Test HH	10%	0	2,4%	1%

Tableau 2

- Les mesures effectuées par la société déposante montrent que le vitrage selon l'invention diffère du verre nu par une grande résistance à la corrosion, par une faculté à faire s'écouler les gouttes d'eau, comme l'indique son très faible volume de glissement, proche de celui de la couche hydrophobe organique de référence. Une telle propriété permet de limiter la quantité d'eau à essuyer sur le vitrage, mais aussi de limiter efficacement la quantité de gouttes d'eau restant après chaque aspersion à la surface de la paroi et donc l'apparition de traces de calcaire. Les mesures effectuées par la société déposante sur le produit de référence comprenant une couche DLC montrent que cette couche confère au vitrage revêtu une coloration due à une absorption dans le visible. En outre, la couche DLC selon l'art antérieur présente une résistance hydrolytique (telle que mesurée par le test HH) inférieure à celle du revêtement selon la présente invention. Egalement, la couche DLC selon l'art antérieur présente une faculté moindre à faire s'écouler les gouttes d'eau et une plus grande difficulté à enlever ces gouttes avec une raclette, comme le prouvent le plus grand volume de glissement et le coefficient de friction plus élevé.
- La couche selon l'invention présente des propriétés assez proches de celles de la couche comparative hydrophobe. Elle peut en outre avantageusement être déposée sur un substrat verrier à tremper ou trempable.

La présente invention permet ainsi au final l'obtention de vitrages dont les propriétés en utilisation se rapprochent de celles des vitrages comprenant des couches hydrophobes organiques, avec pour avantages supplémentaires que le substrat verrier peut être trempé après dépôt de ladite couche d'oxyde de zinc et d'étain par les techniques conventionnelles sous vide, et que les propriétés, notamment la résistance à la corrosion, vont durer plusieurs années.

REVENDICATIONS

1. Vitrage pour environnement humide, comprenant un substrat verrier revêtu sur au moins une partie de sa surface d'une couche d'oxyde, ladite
5 couche étant unique ou la dernière couche d'un empilement de couches de matériaux diélectriques, caractérisé en ce que ladite couche d'oxyde est un oxyde d'étain et de zinc.
2. Vitrage selon la revendication 1, dans lequel l'oxyde de zinc et d'étain
10 présente un rapport molaire Sn/Zn compris entre 70/30 et 30/70.
3. Vitrage selon la revendication 1, dans lequel l'oxyde de zinc et d'étain présente un rapport molaire Sn/Zn compris entre 60/40 et 35/65.
- 15 4. Vitrage selon la revendication 1, dans lequel l'oxyde de zinc et d'étain présente un rapport molaire Sn/Zn compris entre 50/50 et 40/60.
5. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite couche est unique.
- 20 6. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel la couche d'oxyde de zinc et d'étain présente une épaisseur comprise entre 5 et 100 nm.
- 25 7. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel la couche d'oxyde de zinc et d'étain présente une épaisseur comprise 10 et 50 nm.
8. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel le substrat revêtu de la couche unique ou de l'empilement de couches est trempé
30 et/ou bombé.
9. Vitrage trempé obtenu par trempé d'un vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite couche d'oxyde d'étain et de zinc est unique et dans lequel le rapport Sn/Zn dans ladite couche est

compris entre 99/1 et 75/25, de préférence est compris entre 98/2 et 80/20.

- 5 10. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche est déposée par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique (magnétron) et présente de préférence une densité supérieure à 90 % de la densité du matériau massif.
- 10 11. Vitrage de salle-de-bains selon l'une des revendications précédentes, en particulier cabine de douche, pare-baignoire ou miroir.
- 15 12. Substrat verrier pour environnement humide, revêtu sur au moins une partie de sa surface d'une couche d'oxyde, ladite couche étant unique ou la dernière couche d'un empilement constitué de couches de matériaux diélectriques, caractérisé en ce que ladite couche d'oxyde est un oxyde d'étain et de zinc.
- 20 13. Utilisation d'un substrat verrier selon la revendication précédente, en tant que partie vitrée d'une cabine de douche, d'un pare-baignoire ou d'un miroir.
- 25 14. Procédé de fabrication d'un vitrage trempé et/ou bombé selon l'une des revendications précédentes, comprenant un substrat verrier revêtu sur au moins une partie de sa surface d'une couche d'oxyde comprenant de l'étain et du zinc, ladite couche étant unique ou la dernière couche d'un empilement de couches en matériaux diélectriques, ledit procédé comprenant les étapes qui consistent à déposer l'empilement de couche ou ladite couche sur ledit substrat par une technique de dépôt sous vide telle que la pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique et à
30 effectuer le traitement thermique de trempe et/ou de bombage sur le substrat ainsi revêtu de la couche d'oxyde comprenant de l'étain et du zinc ou de l'empilement comprenant celle-ci.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/050222

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C17/245 C03C17/34
ADD.
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)
C03C

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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/122900 A1 (GLAVERBEL [BE]; ROQUINY PHILIPPE [BE]; HECQ ANDRE [BE]) 23 November 2006 (2006-11-23) page 11, line 20 - page 14, line 23; examples 1, 2	1-12,14
X	----- PO-JUI KUO ET AL: "Investigation of zinc-tin-oxide thin-film transistors with varying SnO2 contents", ELECTRONIC MATERIALS LETTERS, vol. 10, no. 1, 10 January 2014 (2014-01-10), pages 89-94, XP055145465, ISSN: 1738-8090, DOI: 10.1007/s13391-013-3112-4 column II, line 25 - column III, line 37 ----- -/--	1-12

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 application or patent 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 23 April 2015	Date of mailing of the international search report 06/05/2015
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lecerf, Nicolas
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2015/050222

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>IK-JAE LEE ET AL: "Characterization of zinc-tin-oxide films deposited by radio frequency magnetron sputtering at various substrate temperatures", THIN SOLID FILMS, vol. 548, 29 August 2013 (2013-08-29), pages 385-388, XP055145469, ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/j.tsf.2013.08.067 column III, lines 3-41</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-12
X	<p>JAYARAJ MADAMBI ET AL: "Optical and electrical properties of amorphous zinc tin oxide thin films examined for thin film transistor application", JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART B, AVS / AIP, MELVILLE, NEW YORK, NY, US, vol. 26, no. 2, 27 March 2008 (2008-03-27) , pages 495-501, XP012114143, ISSN: 1071-1023, DOI: 10.1116/1.2839860 column III, line 40 - column IV, line 31</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-12
X	<p>MUKASHEV ET AL: "Study of structural, optical and electrical properties of ZnO and SnO₂ thin films", SUPERLATTICES AND MICROSTRUCTURES, ACADEMIC PRESS, LONDON, GB, vol. 42, no. 1-6, 14 September 2007 (2007-09-14), pages 103-109, XP022243523, ISSN: 0749-6036, DOI: 10.1016/J.SPMI.2007.04.057 page 104, lines 6-22</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-12
X,P	<p>WO 2014/086570 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 12 June 2014 (2014-06-12) page 1, line 32 - page 2, line 4 page 3, line 10 - page 4, line 27 page 7, line 25 - page 9, line 3; example 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/050222

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006122900	A1	23-11-2006	
		AU 2006248999 A1	23-11-2006
		BR PI0612455 A2	13-03-2012
		CA 2607725 A1	23-11-2006
		CN 101218185 A	09-07-2008
		EP 1888476 A1	20-02-2008
		HK 1123031 A1	13-12-2013
		JP 5279123 B2	04-09-2013
		JP 2008540311 A	20-11-2008
		KR 20080018887 A	28-02-2008
		NZ 563847 A	31-03-2011
		TR 200707748 T1	21-04-2008
		US 2008311389 A1	18-12-2008
		US 2012308811 A1	06-12-2012
		WO 2006122900 A1	23-11-2006
		ZA 200709665 A	29-07-2009
WO 2014086570	A1	12-06-2014	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/050222

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C03C17/245 C03C17/34 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE				
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C03C				
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, COMPENDEX, WPI Data, PAJ, INSPEC				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	WO 2006/122900 A1 (GLAVERBEL [BE]; ROQUINY PHILIPPE [BE]; HECQ ANDRE [BE]) 23 novembre 2006 (2006-11-23) page 11, ligne 20 - page 14, ligne 23; exemples 1, 2	1-12,14		
X	----- PO-JUI KUO ET AL: "Investigation of zinc-tin-oxide thin-film transistors with varying SnO ₂ contents", ELECTRONIC MATERIALS LETTERS, vol. 10, no. 1, 10 janvier 2014 (2014-01-10), pages 89-94, XP055145465, ISSN: 1738-8090, DOI: 10.1007/s13391-013-3112-4 colonne II, ligne 25 - colonne III, ligne 37 ----- -/--	1-12		
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </td> </tr> </table>			<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
<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 23 avril 2015		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 06/05/2015		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Lecerf, Nicolas		

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	<p>IK-JAE LEE ET AL: "Characterization of zinc-tin-oxide films deposited by radio frequency magnetron sputtering at various substrate temperatures", THIN SOLID FILMS, vol. 548, 29 août 2013 (2013-08-29), pages 385-388, XP055145469, ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/j.tsf.2013.08.067 colonne III, ligne 3-41</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-12
X	<p>JAYARAJ MADAMBI ET AL: "Optical and electrical properties of amorphous zinc tin oxide thin films examined for thin film transistor application", JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART B, AVS / AIP, MELVILLE, NEW YORK, NY, US, vol. 26, no. 2, 27 mars 2008 (2008-03-27), pages 495-501, XP012114143, ISSN: 1071-1023, DOI: 10.1116/1.2839860 colonne III, ligne 40 - colonne IV, ligne 31</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-12
X	<p>MUKASHEV ET AL: "Study of structural, optical and electrical properties of ZnO and SnO₂ thin films", SUPERLATTICES AND MICROSTRUCTURES, ACADEMIC PRESS, LONDON, GB, vol. 42, no. 1-6, 14 septembre 2007 (2007-09-14), pages 103-109, XP022243523, ISSN: 0749-6036, DOI: 10.1016/J.SPMI.2007.04.057 page 104, ligne 6-22</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-12
X,P	<p>WO 2014/086570 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 12 juin 2014 (2014-06-12) page 1, ligne 32 - page 2, ligne 4 page 3, ligne 10 - page 4, ligne 27 page 7, ligne 25 - page 9, ligne 3; exemple 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/050222

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2006122900	A1	23-11-2006	AU 2006248999 A1 23-11-2006
			BR PI0612455 A2 13-03-2012
			CA 2607725 A1 23-11-2006
			CN 101218185 A 09-07-2008
			EP 1888476 A1 20-02-2008
			HK 1123031 A1 13-12-2013
			JP 5279123 B2 04-09-2013
			JP 2008540311 A 20-11-2008
			KR 20080018887 A 28-02-2008
			NZ 563847 A 31-03-2011
			TR 200707748 T1 21-04-2008
			US 2008311389 A1 18-12-2008
			US 2012308811 A1 06-12-2012
			WO 2006122900 A1 23-11-2006
			ZA 200709665 A 29-07-2009

WO 2014086570	A1	12-06-2014	AUCUN
