

(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
7 septembre 2007 (07.09.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/099208 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C23D 5/00 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
C23D 5/02 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)

(74) Mandataire : **PLAISANT, Sophie**; Arcelor France
DIRPI, 5 rue Luigi Cherubini, F-93212 La Plaine
Saint-Denis Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/000070

(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, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
15 janvier 2007 (15.01.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
06290367.9 2 mars 2006 (02.03.2006) EP

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **UGINE & ALZ FRANCE** [FR/FR]; 1 à 5, rue Luigi Cherubini, F-93200 Saint-Denis (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), eurasiatique (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).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **DAMASSE, Jean-Michel** [FR/FR]; 192 Place Lamartine, F-62400 BETHUNE (FR). **CHARLES, Jacques** [FR/FR]; 21, Résidence du Morambeau, F-71670 Le Breuil (FR). **LANGLET, Michel** [FR/FR]; 24, Les Tonnelles, F-38420 Le Versoud (FR). **PERMPOON, Siriwan** [TH/TH]; 99/207 Moobaan Thananon, Rajchapreuk Rd., Bangkray 11000 Nonthaburi (TH). **JOUD, Jean-Charles** [FR/FR]; 10, Allée du Praly, F-38240 Meylan (FR). **BAROUX, Bernard** [FR/FR]; 140, Impasse de Charafine, F-74410 Saint-Jorioz (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

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: STAINLESS STEEL SHEET COATED WITH A SELF-CLEANING COATING

(54) Titre : TÔLE EN ACIER INOXYDABLE REVÊTUE PAR UN REVÊTEMENT AUTO-NETTOYANT.

(57) Abstract: The subject of the invention is a stainless steel sheet coated with a coating comprising, in order starting from the surface of said sheet: a metal oxide or oxyhydroxide (MO_x) or metal nitride or oxy nitride (NM_x) barrier layer having a thickness of between 5 and 1000 nm; a porous titanium oxide (TiO_x) layer having a thickness of between 5 and 1000 nm, said TiO_x layer having a volume porosity of between 10 and 50% and a mean pore size of between 0.5 and 100 nm; and a silicon oxide or oxyhydroxide (SiO_x) upper layer having a thickness of between 5 and 1000 nm. The invention also relates to the process for manufacturing this coated sheet.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une tôle en acier inoxydable revêtue par un revêtement comprenant, dans l'ordre à partir de la surface de ladite tôle : - une couche barrière d'oxyde ou d'oxy-hydroxyde métallique MO_x, ou de nitrure ou oxy-nitrure métallique NM_x, présentant une épaisseur comprise entre 5 et 1000 nm, - une couche poreuse d'oxyde de titane TiO_x présentant une épaisseur comprise entre 5 et 1000 nm, ladite couche de TiO_x présentant une porosité volumique comprise entre 10 et 50% et une taille moyenne de pore comprise entre 0,5 et 100 nm et - une couche supérieure d'oxyde de silicium ou d'oxy-hydroxyde SiO_x présentant une épaisseur comprise entre 5 et 1000 nm. L'invention concerne également le procédé de fabrication de cette tôle revêtue.

WO 2007/099208 A1

Tôle en acier inoxydable revêtue par un revêtement auto-nettoyant.

La présente invention concerne une tôle en acier inoxydable revêtue sur au moins une de ses faces, par un revêtement auto-nettoyant, et le procédé
5 de fabrication d'une telle tôle revêtue.

Pour des raisons à la fois de propreté et d'hygiène, il est essentiel d'éviter l'encrassement et de réduire l'adhésion des micro-organismes sur les surfaces par exemple, des bâtiments et des équipements de l'industrie agroalimentaire ou de l'industrie pharmaceutique. Généralement, on utilise
10 l'acier inoxydable pour ce type d'application, car ce matériau présente une bonne résistance contre la corrosion et peut être facilement nettoyé par exemple avec de l'eau additionnée de détergent.

Afin de réduire l'entretien de telles surfaces, et d'éviter l'utilisation de détergent néfaste à l'environnement, il est connu de les revêtir par un
15 revêtement de dioxyde de titane TiO_2 , de préférence dans sa forme cristalline anatase. En effet, lorsqu'il est soumis aux radiations UV (radiation présentant une longueur d'onde inférieure à 380 nm), par exemple lors d'une exposition à la lumière d'une source fluorescente ou à la lumière solaire, le dioxyde de titane présente une activité à la fois photo-catalytique et super-hydrophile.
20 L'activité photo-catalytique permet la dégradation partielle ou totale des composés organiques présents sur la surface. L'activité super-hydrophile photo-induite assure l'auto-nettoyabilité de la surface, dans la mesure où elle permet le lessivage des composés organiques résiduels par simple rinçage avec de l'eau sans adjonction de détergents ou par la pluie. Cependant, en
25 l'absence de radiations UV, les surfaces traitées avec ce type de revêtement perdent rapidement leur activité photo-catalytique et super-hydrophile.

Le dioxyde de titane dopé à l'azote, obtenu par incorporation d'une faible quantité d'azote dans le dioxyde de titane dans sa forme anatase, présente une activité photo-catalytique et super-hydrophile lorsqu'il est exposé
30 à une radiation lumineuse dans le visible (longueur d'onde comprise entre 400 et 700 nm). Cependant, en l'absence de lumière visible, les surfaces revêtues de dioxyde de titane dopé à l'azote perdent également rapidement leur activité photo-catalytique et super-hydrophile.

Les revêtements de l'art antérieur présentent donc l'inconvénient de perdre leur caractère auto-nettoyant en l'absence d'exposition à une radiation UV ou à une radiation lumineuse dans le visible selon le cas, lequel ne peut être régénéré qu'après une nouvelle exposition soit à une radiation UV, soit à
5 une radiation lumineuse dans le visible.

Or, la plupart des équipements utilisés dans l'industrie agro-alimentaire, comme par exemple les cuisines collectives, les appareils ménagers et électro-ménagers sont souvent utilisés ou stockés dans des pièces privées de lumière UV, voir même de lumière visible, et les revêtements cités
10 précédemment sont inefficaces pour en réduire ou faciliter l'entretien.

Le but de la présente invention est de remédier aux inconvénients des revêtements de l'art antérieur, et de mettre à disposition une tôle en acier inoxydable revêtue par un revêtement présentant une super-hydrophilie persistante pendant au moins trois semaines, sans qu'il soit nécessaire de la
15 soumettre à une exposition aux radiations UV ou aux radiations lumineuses dans le visible pour régénérer la super-hydrophilie du revêtement.

La super-hydrophilie d'une surface se quantifie par l'évaluation de l'angle de contact de l'eau pure en surface. L'acier inoxydable présente un angle de contact de l'eau pure de l'ordre de 60°. Ainsi, si l'on répand de l'eau
20 sur de l'acier inoxydable, des gouttelettes d'eau se forment. Sur une surface ayant une hydrophilie supérieure, les gouttelettes d'eau s'aplatissent. C'est ce qui est observé sur certains verres présentant un angle de contact de l'eau pure de l'ordre de 30°. Au sens de la présente invention, on entend par surface super-hydrophile une surface présentant un angle de contact de l'eau
25 égal à 0°, ce qui permet à l'eau de former un film d'eau uniforme à la surface.

L'invention a donc pour objet une tôle en acier inoxydable revêtue sur au moins une de ses faces, par un revêtement comprenant, dans l'ordre à partir de la surface de ladite tôle :

- une couche barrière d'oxyde ou d'oxy-hydroxyde métallique MO_x , ou de
30 nitrure ou d'oxy-nitrure métallique NM_x , présentant une épaisseur comprise entre 5 et 1000 nm, et de préférence comprise entre 20 et 850 nm,

- une couche poreuse d'oxyde de titane TiO_x présentant une épaisseur comprise entre 5 et 1000 nm, de préférence comprise entre 20 et 500 nm, et avantageusement comprise entre 30 et 200 nm, ladite couche de TiO_x présentant une porosité volumique comprise entre 10 et 50% et
5 une taille moyenne de pore comprise entre 0,5 et 100 nm,
- une couche supérieure d'oxyde ou d'oxy-hydroxyde de silicium SiO_x présentant une épaisseur comprise entre 5 et 1000 nm, et de préférence comprise entre 20 et 850 nm.

Le revêtement selon l'invention augmente la mouillabilité de l'eau sans
10 qu'il soit nécessaire de l'exposer à des radiations UV ou des radiations lumineuses dans le visible. En raison du caractère super-hydrophile dudit revêtement, l'eau se répartit uniformément sur la surface de l'acier inoxydable traité, et forme un film d'eau uniforme. Si de surcroît la surface est verticale ou oblique, le film d'eau élimine une partie des impuretés qui se sont déposées
15 sur la surface, en s'écoulant le long de la surface.

Enfin, lorsque la surface sèche, les traces d'eau que l'on retrouve habituellement sur les surfaces non traitées sont évitées, toujours en raison du caractère super-hydrophile du revêtement.

La tôle selon l'invention peut également comprendre les caractéristiques
20 suivantes :

- ladite couche poreuse d'oxyde de titane TiO_x est une couche de dioxyde de titane TiO_2 ,
- le dioxyde de titane TiO_2 se présente dans sa forme cristalline anatase,
- ladite couche poreuse de TiO_x présente une porosité volumique
25 comprise entre 20 et 40%, et une taille moyenne de pore comprise entre 1 et 20 nm,
- ladite couche supérieure d'oxyde de silicium est dense,
- ladite couche supérieure d'oxyde de silicium est une couche de dioxyde de silicium SiO_2 ,
- 30 – ladite couche barrière d'oxyde ou d'oxy-hydroxyde métallique MO_x est choisie parmi les oxydes ou oxy-hydroxydes de silicium, d'étain, d'aluminium, seuls ou en mélange,

- ladite couche barrière de nitrure ou d'oxy-nitrure métallique est du nitrure ou de l'oxy-nitrure de silicium,
- ladite couche barrière est choisie parmi SiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , seul ou en mélange.

5 L'invention a également pour objet un procédé de fabrication de cette tôle en acier inoxydable revêtue, comprenant les étapes successives consistant à :

- déposer une couche barrière d'oxyde ou d'oxy-hydroxyde métallique MO_x , ou de nitrure ou oxy-nitrure métallique NM_x , sur au moins une des
10 faces de ladite tôle en acier inoxydable,
- déposer par une méthode de dépôt sol-gel une couche poreuse d'oxyde de titane TiO_x sur la surface de ladite couche barrière revêtant la tôle, et
- déposer une couche d'oxyde ou d'oxy-hydroxyde de silicium SiO_x sur
15 ladite couche d'oxyde de titane TiO_x .

Le procédé selon l'invention peut également comprendre les caractéristiques suivantes :

- ladite couche poreuse de TiO_x est formée par application sur ladite
20 couche barrière d'un sol polymérique comprenant 0,1 à 0,6 mol/l d'un précurseur organométallique de titane, ledit précurseur organométallique de titane pouvant être un alkoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OR})_4$, dans lequel R est une chaîne alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone,
- ladite couche poreuse de TiO_x est formée par application sur ladite
25 couche barrière d'une suspension cristalline comprenant 0,1 à 0,4 mol/l de nano-cristallites de dioxyde de titane dispersées dans un solvant dispersant,
- ladite couche barrière et/ou ladite couche supérieure de SiO_x est déposée par une méthode sol-gel,
- ladite couche barrière est formée par application sur au moins une
30 des faces de ladite tôle en acier inoxydable d'un sol polymérique comprenant 0,2 à 2 mol/l d'au moins un précurseur choisi parmi un composé organométallique et un sel métallique, ledit composé

organométallique pouvant être un alkoxyde métallique $M(OR)_3$ ou $M(OR)_4$ dans lequel M est le silicium, l'aluminium ou l'étain, et R est une chaîne alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, et ledit sel métallique pouvant être un nitrate ou un chlorure de silicium, d'aluminium ou d'étain,

- ladite couche supérieure de SiO_x est formée par application sur ladite couche de TiO_x d'un sol polymérique comprenant 0,2 à 2 mol/l d'un précurseur organométallique de silicium, ledit précurseur organométallique de silicium pouvant être un alkoxyde de silicium $Si(OR)_4$, dans lequel R est une chaîne alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone.

L'invention a également pour objet un équipement pour l'industrie agro-alimentaire ou un panneau pour bâtiment fabriqué à partir de cette tôle en acier inoxydable revêtue. Elle a encore pour objet l'utilisation de cette tôle en acier inoxydable revêtue pour éliminer par lavage à l'eau ou par l'eau de pluie, les salissures adhérant sur le revêtement sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un détergent à l'eau, et sans qu'il soit nécessaire de soumettre ladite tôle à une radiation UV ou à une radiation lumineuse visible

Enfin, l'invention a pour objet le produit intermédiaire pouvant être obtenu, c'est à dire une tôle en acier inoxydable revêtue sur au moins une de ses faces, par un revêtement comprenant, dans l'ordre à partir de la surface de ladite tôle :

- une couche barrière d'oxyde ou d'oxy-hydroxyde métallique MO_x , ou de nitrure ou d'oxy-nitrure métallique NM_x , présentant une épaisseur comprise entre 5 et 1000 nm, et de préférence comprise entre 20 et 850 nm,
- une couche poreuse d'oxyde de titane TiO_x présentant une épaisseur comprise entre 5 et 1000 nm, de préférence comprise entre 20 et 500 nm, et avantageusement comprise entre 30 et 200 nm, ladite couche de TiO_x présentant une rugosité RMS comprise entre 0,5 et 50 nm, et de préférence comprise entre 1 et 20 nm, une porosité volumique comprise entre 10 et 50% et une taille moyenne de pore comprise entre 0,5 et 100 nm.

Les caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront mieux au cours de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif.

La tôle en acier inoxydable selon l'invention est revêtue par un revêtement présentant une super-hydrophilie naturelle persistante dans le temps, même si elle est maintenue plus de trois semaines à l'obscurité, sans qu'il soit nécessaire de la soumettre à une radiation UV ou lumineuse dans le visible pour activer la super-hydrophilie ou pour la régénérer. A cet effet, la tôle est revêtue sur au moins une de ses faces, par un revêtement comprenant, dans l'ordre à partir de la surface de l'acier, une couche barrière présentant une épaisseur supérieure à 5 nm, une couche poreuse d'oxyde de TiO_x présentant une épaisseur comprise entre 5 et 1000 nm et une couche supérieure d'oxyde ou d'oxy-hydroxyde de silicium SiO_x présentant une épaisseur supérieure à 5 nm.

Les inventeurs ont mis en évidence que pour conférer à la tôle un caractère super-hydrophile persistant dans le temps, la couche poreuse de TiO_x devait présenter une porosité volumique comprise entre 10 et 50% et une taille moyenne de pore comprise entre 0,5 et 100 nm. De préférence, la porosité volumique de la couche de TiO_x est comprise entre 20 et 40% et la taille moyenne de pore est comprise entre 1 et 20 nm.

La porosité volumique est estimée à partir de l'indice de réfraction de la couche de TiO_x en utilisant la formule de Lorentz-Lorenz suivante :

$$1 - P/100 = (n^2 - 1) / (N^2 - 1) \times (N^2 + 2) / (n^2 + 2),$$

dans laquelle :

- n est l'indice de réfraction de la couche TiO_x ,
- P est la porosité volumique de la couche de TiO_x , et
- N est l'indice de réfraction de l'oxyde de titane dense, c'est à dire l'oxyde de titane non poreux (par exemple N est égal à 2,5 pour le TiO_2 cristallisé dans sa forme anatase)

L'indice de réfraction est mesuré à la longueur d'onde de 632 nm au moyen d'un ellipsomètre Sentech.

La taille de pore est estimée par une imagerie de surface en utilisant un microscope électronique à balayage par effet de champ ZEISS Ultra 55.

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, les inventeurs pensent que les propriétés super-hydrophiles accrues obtenues selon l'invention, reposent sur des effets d'interface planaire mixte $\text{SiO}_x\text{-TiO}_x$ entre la couche supérieure de SiO_x et la couche inférieure de TiO_x . En effet, avant le dépôt de la couche supérieure de SiO_x , la couche de TiO_x présente une rugosité RMS comprise entre 0,5 et 50 nm, et de préférence entre 1 et 20 nm. Ainsi, en accroissant la rugosité RMS et la porosité de la couche de TiO_x , on augmente la surface de contact à l'interface, et les effets d'interfaces planaires peuvent être accrues. Toutefois, les inventeurs ont vérifié que pour une rugosité RMS supérieure à 50 nm, une porosité volumique supérieure à 50%, et une taille de pore supérieure à 100 nm, la qualité optique et la résistance mécanique de la couche de TiO_x diminuent fortement. Une haute qualité optique de la couche de TiO_x signifie que ladite couche n'induit aucune perte optique par diffusion de la lumière, ce qui permet de préserver l'aspect de surface de l'acier, et par exemple de préserver l'aspect brillant d'une tôle en acier qui aurait été préalablement polie. Selon l'invention, la résistance mécanique de ladite couche de TiO_x est de préférence au moins égale à celle de la tôle en acier, cela permet notamment d'obtenir un revêtement résistant aux rayures et aux chocs. Lorsque la rugosité RMS est inférieure à 5 nm, la porosité volumique inférieure à 10% et la taille moyenne des pores inférieure à 0,5 nm, les inventeurs n'ont pas constaté de persistance durable significative de la super-hydrophilie.

La rugosité RMS correspond à une rugosité moyenne quadratique définie comme étant la moyenne quadratique des écarts du profil de rugosité par rapport à une ligne moyenne à l'intérieur d'une longueur de base. La rugosité RMS est mesurée au moyen d'un Microscope à Force Atomique Digital Instrument Nanoscope Multimode.

L'oxyde de titane TiO_x peut être le dioxyde de titane, et peut se présenter sous sa forme amorphe, ou sa forme cristalline rutile ou anatase, ou un mélange de ses formes. Cependant, les meilleurs résultats en terme de super-hydrophilie ont été obtenus lorsque le dioxyde de titane se présentait sous sa forme cristalline anatase.

La couche d'oxyde de titane TiO_x est déposée sur la couche barrière, de

préférence par une méthode de dépôt sol-gel. La méthode de dépôt sol-gel présente l'avantage de permettre de former, en une seule étape de dépôt, une couche de TiO_x présentant une épaisseur uniforme comprise entre 20 et 200 nm, et ne présentant pas de fissures. Elle présente également l'avantage de
5 permettre de contrôler la porosité de la couche de TiO_x ainsi que la taille moyenne des pores. En outre, cette méthode de dépôt permet de produire des revêtements présentant une grande homogénéité et une grande pureté.

A cet effet, on dépose sur la surface de ladite couche barrière une solution liquide pouvant être soit un sol polymérique, soit avantageusement
10 une suspension cristalline. En effet, les inventeurs ont observé qu'à épaisseur de couche de TiO_x égale, l'utilisation de suspension cristalline permettait de conférer à la tôle une super-hydrophilie supérieure à celle obtenue avec un sol polymérique.

Le sol polymérique peut comprendre 0,1 à 0,6 mol/l d'un précurseur
15 organométallique de titane et un solvant. Le précurseur organométallique de titane peut être un alkoxyde de titane $Ti(OR)_4$, dans lequel R est une chaîne alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone. Le précurseur organométallique de titane est de préférence l'isopropoxyde de titane.

La suspension cristalline peut comprendre 0,1 à 0,4 mol/l de nano-
20 cristallites de dioxyde de titane dispersées dans un solvant dispersant tel que par exemple de l'eau ou un alcool. Les cristallites de dioxyde de titane sont de préférence sous la forme cristalline anatase.

Le dépôt du sol polymérique ou de la suspension cristalline est réalisé par une technique d'enduction en phase liquide, par exemple par trempé, par
25 pulvérisation ou par étalement centrifuge. Pour accélérer la cristallisation de la couche de TiO_x dans sa forme cristalline anatase ou rutile dans le cas d'un sol polymérique, ou évaporer plus rapidement le solvant dans le cas d'une suspension cristalline, on peut en outre faire subir à la couche de TiO_x un traitement thermique en portant la tôle à une température comprise entre 100
30 et 600°C, et en la maintenant à cette température pendant une durée comprise entre 5 et 120 minutes.

L'épaisseur de la couche supérieure de SiO_x n'est pas particulièrement limitée, cependant les inventeurs ont constaté qu'au-delà de 1000 nm, le caractère super-hydrophile du revêtement n'est pas amélioré.

Dans la mesure où la couche supérieure du revêtement est susceptible
5 d'être soumise à des frottements, il est avantageux que la couche supérieure de SiO_x soit dense, c'est à dire qu'elle présente une porosité volumique proche de 0%, ce qui confère au revêtement une résistance à l'abrasion sensiblement améliorée. En effet, plus la couche de SiO_x est poreuse, plus sa résistance mécanique est faible et plus elle est sensible aux rayures.

10 La couche supérieure d'oxyde de silicium SiO_x est de préférence une couche de dioxyde de silicium SiO_2 .

Après avoir formé la couche de TiO_x sur la couche barrière, la couche supérieure d'oxyde ou d'oxy-hydroxyde de silicium SiO_x est de préférence déposée par une méthode sol-gel. Cette méthode de dépôt sol-gel présente
15 l'avantage de permettre de former, en une seule étape de dépôt, une couche de SiO_x présentant une épaisseur uniforme comprise entre 20 et 850 nm, et ne présentant pas de fissures. A cet effet, on dépose sur la surface de ladite couche de TiO_x une solution liquide consistant en un sol polymérique comprenant 0,2 à 2 mol/l d'un précurseur et un solvant.

20 Le précurseur peut être un composé organométallique de silicium, ou encore un sel de silicium. Il réagit par hydrolyse et par polycondensation pour former SiO_x .

Le composé organométallique de silicium peut être un alkoxyde de silicium $\text{Si}(\text{OR})_4$ dans lequel R est une chaîne alkyle contenant 1 à 4 atomes
25 de carbone. Le précurseur préféré est le tétraéthoxy orthosilicate.

Le sel de silicium peut être par exemple un nitrate ou un chlorure de silicium.

Le dépôt de la solution liquide est réalisé par une technique d'enduction en phase liquide, par exemple par trempé, par pulvérisation ou par étalement
30 centrifuge de la solution.

La méthode de dépôt sol-gel par la voie polymérique présente en outre l'avantage de former une couche de SiO_x dense, c'est à dire une couche de

SiO_x dont la porosité volumique est proche de 0%, présentant une excellente résistance mécanique.

Pour accélérer la densification de la couche et évaporer plus rapidement le solvant, on peut en outre faire subir à la couche de SiO_x un traitement thermique en portant la tôle à une température comprise entre 300 et 600°C, et la maintenant à cette température pendant une durée comprise entre 5 et 120 minutes.

La couche barrière incluse entre la tôle d'acier et la couche d'oxyde de titane TiO_x permet d'éviter la diffusion des éléments métalliques de l'acier vers la couche de TiO_x. En effet, en l'absence de cette couche barrière, les inventeurs se sont rendus compte que les éléments métalliques de l'acier, comme par exemple le fer, contaminent la couche d'oxyde de titane, et que l'efficacité du revêtement en terme de super-hydrophilie s'en trouve rapidement réduite au cours du temps. Les inventeurs ont également constaté que, indépendamment de son rôle de barrière de diffusion, cette couche favorise également une super-hydrophilie accrue en créant une interface planaire supplémentaire avec la couche d'oxyde de titane.

La couche barrière présente une épaisseur comprise entre 5 et 1000 nm. En effet, les inventeurs ont constaté qu'en deçà de 5 nm, l'effet barrière est insuffisant et les éléments métalliques de l'acier migrent dans la couche supérieure de TiO_x, ce qui détériore la super-hydrophilie du revêtement. Au-delà de 1000 nm, l'efficacité de la couche barrière n'est pas améliorée.

La couche barrière peut être constituée d'au moins une couche d'oxyde ou d'oxy-hydroxyde métallique MO_x, choisie de préférence parmi les oxydes de silicium, d'étain, d'aluminium, seuls ou en mélange, et avantageusement choisie parmi SiO₂, SnO₂, Al₂O₃, seuls ou en mélange. Elle est avantageusement constituée d'une couche d'oxyde de silicium SiO₂. La couche barrière peut également être constituée par au moins une couche de nitrure ou oxy-nitrure métallique NM_x comme par exemple une couche de nitrure ou d'oxy-nitrure de silicium.

La couche barrière d'oxyde ou d'oxy-hydroxyde métallique MO_x est de préférence déposée sur au moins une des faces de la tôle, par une méthode de dépôt sol-gel, après avoir fait subir à une tôle en acier inoxydable un

traitement thermique de type recuit-brillant ou recuit-décapé, selon que l'on cherche à obtenir un aspect de surface brillant ou au contraire mat. La méthode de dépôt sol-gel est préférée aux autres méthodes de dépôt, car elle permet de former, en une seule étape de dépôt, une couche de MO_x 5 présentant une épaisseur uniforme comprise entre 20 et 850 nm et ne présentant pas de fissures. En outre, cette méthode de dépôt permet de produire des revêtements présentant une grande homogénéité et une grande pureté. A cet effet, une solution liquide consistant en un sol polymérique comprenant 0,2 à 2 mol/l d'au moins un précurseur et un solvant, est déposée 10 sur au moins une des faces de la tôle par une technique d'enduction en phase liquide, par exemple par trempé, par pulvérisation ou par étalement centrifuge de la solution.

Le précurseur peut être un composé organométallique, ou encore un nitrate ou un chlorure de métal. Il réagit par hydrolyse et par polycondensation 15 pour former MO_x .

Le précurseur organométallique peut être un alkoxyde de métal $M(OR)_3$ ou $M(OR)_4$, dans lequel M est choisi parmi le silicium, l'étain, et l'aluminium, et R est une chaîne alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone. Le précurseur organométallique préféré est le tétraéthoxy orthosilicate.

20 Le précurseur constitué d'un nitrate ou d'un chlorure de métal peut être un nitrate de silicium ou un chlorure de silicium.

Pour accélérer la densification de la couche et évaporer plus rapidement le solvant, on peut en outre faire subir à la couche barrière un traitement thermique en portant la tôle à une température comprise entre 300 et 600°C, et en la maintenant à cette température pendant une durée comprise 25 entre 5 et 120 minutes.

La couche barrière de nitrure ou oxy-nitrure métallique NM_x peut être déposée par toute méthode conventionnelle permettant d'obtenir une couche mince de revêtement.

30

L'invention va à présent être illustrée par des exemples donnés à titre indicatif, non limitatif.

Pour cela, un premier lot d'échantillons (échantillons A) découpés dans une tôle en acier inoxydable de nuance 304 2R ont été revêtus avec une couche de SiO_2 par une méthode d'étalement centrifuge en utilisant un sol polymérique comprenant 1,5 mol/l de tétraéthoxy orthosilicate, de l'éthanol absolu, 3,3 mol/l d'eau désionisée et de l'acide chlorhydrique pour ajuster le pH du sol polymérique à 3,5. Les échantillons revêtus ont ensuite été portés à 500°C, et maintenus à cette température pendant 120 minutes, pour former une couche de dioxyde de silicium SiO_2 d'épaisseur 190 nm.

Un second lot d'échantillons (échantillons B et D) découpés dans la même tôle en acier inoxydable de nuance 304 2R que précédemment ont été revêtus par un revêtement bi-couche comprenant une première couche de TiO_2 en contact avec la surface de l'acier, et une couche supérieure de SiO_2 .

Un troisième lot d'échantillons (échantillons C et E) également découpés dans la même tôle en acier inoxydable de nuance 304 2R ont été revêtus par un revêtement tricouche selon l'invention comprenant une première couche de SiO_2 en contact avec la surface de l'acier, une couche intermédiaire de TiO_2 et une couche supérieure de SiO_2 .

Les épaisseurs des couches de SiO_2 sont de 190 nm pour chacun des lots B, C, D et E. Les couches de SiO_2 des revêtements bicouches et tricouches sont déposées selon la même procédure que celle mentionnée précédemment pour le premier lot d'échantillons, et elles sont traitées thermiquement à 500°C pendant 120 minutes après chaque dépôt de couche.

La couche de TiO_2 est formée par dépôt sol-gel à partir :

- d'une suspension cristalline comprenant 0,24 mol/l de nanocristallites de TiO_2 sous forme cristalline anatase dispersée dans de l'éthanol absolu (échantillon B et C), ou
- d'un sol polymérique comprenant 0,4 mol/l d'isopropoxyde de titane dilué dans de l'éthanol absolu en présence de 0,32 mol/l d'eau, et d'acide chlorhydrique pour ajuster le pH à 1,3 (échantillons D et E).

Dans les deux cas, la couche de TiO_2 a été traitée thermiquement à 500°C, pendant 120 minutes, et les caractérisations par diffraction des rayons X montrent qu'elles sont constituées de cristallites d'anatase.

La couche de TiO_2 obtenue par dépôt de la suspension cristalline et traitée à 500°C pendant 120 minutes, présente une épaisseur de 40 nm, une rugosité RMS de 5 nm (avant dépôt de la couche supérieure de SiO_2), une taille moyenne de pore de 15 nm, et une porosité volumique de 30%.

5 La couche de TiO_2 obtenue par dépôt du sol polymérique et traitée à 500°C pendant 120 minutes, présente une épaisseur de 160 nm, une rugosité RMS de 1 nm (avant dépôt de la couche supérieure de SiO_2), une taille moyenne de pore de 5 nm, et une porosité volumique de 15%.

10 On obtient ainsi les échantillons suivants :

- Echantillon A : tôle en acier inoxydable revêtue par une couche de SiO_2 .
- Echantillon B : tôle en acier inoxydable revêtue par un revêtement bicouche constitué d'une couche de TiO_2 obtenue à partir d'une suspension cristalline, et d'une couche supérieure de SiO_2 .
- 15 - Echantillon C : tôle en acier inoxydable revêtue par un revêtement tricouche constitué d'une couche barrière de SiO_2 , d'une couche de TiO_2 obtenue à partir d'une suspension cristalline, et d'une couche supérieure de SiO_2 .
- Echantillon D : tôle en acier inoxydable revêtue par un revêtement bicouche
20 constitué d'une couche de TiO_2 obtenue à partir d'un sol polymérique, et d'une couche supérieure de SiO_2 .
- Echantillon E : tôle en acier inoxydable revêtue par un revêtement tricouche constitué d'une couche barrière de SiO_2 , d'une couche de TiO_2 obtenue à partir d'un sol polymérique, et d'une couche supérieure de SiO_2 .

25 Après avoir formé les revêtements mono, bi ou tricouches, on laisse vieillir les échantillons en les maintenant à l'obscurité, c'est à dire en l'absence de tout rayonnement lumineux pendant 84 jours. Leur super-hydrophilie est régulièrement évaluée, en mesurant l'angle de contact que forment des gouttes d'eau pure sur le revêtement, au moyen d'une caméra vidéo
30 connectée à un goniomètre KRUSS G 10. Les résultats des mesures sont regroupés dans le tableau I.

Tableau I

	Angle de contact de l'eau (°) mesuré en fonction du vieillissement de l'échantillon (nombre de jours dans l'obscurité)							
	0 jour	7 jours	14 jours	21 jours	28 jours	56 jours	70 jours	84 jours
Echantillon A	2°	0°	3°	5°	5,5°	n.m.	n.m.	n.m.
Echantillon B	0°	0°	4°	5,5°	6,5°	n.m.	n.m.	14°
*Echantillon C	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°	4,5°
Echantillon D	0°	0°	3,5	5	5,5	n.m.	n.m.	n.m.
*Echantillon E	0°	0°	0°	0°	0°	18,5°	n.m.	n.m.

*selon l'invention

n.m. : non mesuré

5 Les résultats du tableau I montrent bien que les tôles en acier inoxydable revêtues par des revêtements tricouche selon l'invention présentent une super-hydrophilie naturelle et persistante que ne présentent pas de simples revêtements SiO₂ déposés sur des tôles en acier inoxydable. Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, les inventeurs pensent que cet effet est lié à la

10 présence d'interfaces planaires de type SiO₂-TiO₂.

La plus longue persistance de super-hydrophilie d'une tôle en acier inoxydable revêtue d'un revêtement tricouche à partir d'une suspension cristalline de TiO₂ montre l'influence du mode de fabrication des revêtements qui permet de contrôler une porosité et une rugosité adaptée à l'interface SiO₂-

15 TiO₂ et ainsi d'augmenter la surface spécifique à cette interface.

Quel que soit le mode de fabrication, la plus courte persistance de super-hydrophilie de la tôle en acier inoxydable revêtue par des revêtements bicouches est attribuée à la contamination du TiO₂ par les éléments issus de l'acier lors du dépôt de TiO₂ en phase liquide et/ou lors du traitement

20 thermique. Les revêtements bicouches ainsi formés ne présentent pas de propriétés hydrophiles accrues par rapport à une simple couche de SiO₂

déposée sur une tôle en acier inoxydable. La contamination de la couche de TiO_2 dans un revêtement bicouche par les éléments provenant de l'acier, n'exerce aucune influence positive sur les propriétés super-hydrophiles.

Par ailleurs, les inventeurs ont constaté que la super-hydrophilie naturelle sans irradiation UV et sans exposition à la lumière visible disparaît au bout d'une certaine durée de vieillissement. La super-hydrophilie du revêtement bicouche obtenu à partir d'une suspension cristalline selon l'invention est sensiblement réduite au bout de 14 jours, et l'angle de contact de l'eau mesuré à la surface de ce revêtement après 84 jours de vieillissement est de 14° . La super-hydrophilie s'affaiblit beaucoup moins au bout de 84 jours pour le revêtement tricouche obtenu à partir d'une suspension cristalline selon l'invention et l'angle de contact mesuré après ce vieillissement est de $4,5^\circ$.

L'atténuation de la super-hydrophilie est attribuée à la contamination de la couche de SiO_2 externe par les espèces carbonées issues de l'atmosphère ambiante. Les inventeurs se sont rendus compte que la super-hydrophilie des revêtements tricouches selon l'invention pouvait être facilement régénérée par aspersion, pendant au moins une minute, d'eau à une température comprise entre 20 et $30^\circ C$ du revêtement, sans irradiation UV et sans exposition à la lumière visible.

Après 84 jours de maintien à l'obscurité, les échantillons B et C ont ainsi été aspergés par un flux d'eau à $25^\circ C$, pendant 1 mn, puis ont été séchés par un gaz comprimé. L'angle de contact que forment des gouttes d'eau pure déposées sur le revêtement a été mesuré au moyen d'une caméra vidéo connectée à un goniomètre KRUSS G 10 :

- dès que les échantillons sont secs, et
- après un nouveau vieillissement des échantillons en les maintenant à l'obscurité pendant 7 jours.

Les résultats sont regroupés dans le tableau II

Tableau II

	Angle de contact après vieillissement de 84 jours (°)	Angle de contact après aspersion d'eau à 25°C pendant 1 mn (°)	Angle de contact après un nouveau vieillissement de 7 jours (°)
Echantillon B	14	5	14
*Echantillon C	4,5	0	0

* selon l'invention

La différence de comportement des échantillons B et C montre bien
5 qu'un revêtement tricouche selon l'invention restreint la contamination
carbonée de l'acier inoxydable au court d'un vieillissement prolongé. Cela
permet d'éliminer facilement cette faible contamination par un simple rinçage à
l'eau. Dans le cas d'un revêtement bicouche, la tôle en acier inoxydable se
contamine plus vite, ce qui empêche l'élimination efficace de la contamination
10 carbonée dans de mêmes conditions opératoires.

REVENDEICATIONS

- 5 1. Tôle en acier inoxydable revêtue sur au moins une de ses faces, par un revêtement comprenant, dans l'ordre à partir de la surface de ladite tôle :
 - une couche barrière d'oxyde ou d'oxy-hydroxyde métallique MO_x , ou de nitrure ou oxy-nitrure métallique NM_x , présentant une épaisseur comprise entre 5 et 1000 nm,
 - 10 – une couche poreuse d'oxyde de titane TiO_x présentant une épaisseur comprise entre 5 et 1000 nm, ladite couche de TiO_x présentant une rugosité RMS comprise entre 0,5 et 50 nm, une porosité volumique comprise entre 10 et 50% et une taille moyenne de pore comprise entre 0,5 et 100 nm.
- 15 2. Tôle selon la revendication 1, caractérisée en ce que la rugosité RMS de ladite couche poreuse de TiO_x est comprise entre 1 et 20 nm.
3. Tôle en acier inoxydable revêtue sur au moins une de ses faces, par un revêtement comprenant, dans l'ordre à partir de la surface de ladite tôle :
 - 20 – une couche barrière d'oxyde ou d'oxy-hydroxyde métallique MO_x , ou de nitrure ou oxy-nitrure métallique NM_x , présentant une épaisseur comprise entre 5 et 1000 nm,
 - une couche poreuse d'oxyde de titane TiO_x présentant une épaisseur comprise entre 5 et 1000 nm, ladite couche de TiO_x
25 présentant une porosité volumique comprise entre 10 et 50% et une taille moyenne de pore comprise entre 0,5 et 100 nm, et
 - une couche supérieure d'oxyde ou d'oxy-hydroxyde de silicium SiO_x présentant une épaisseur comprise entre 5 et 1000 nm.
- 30 4. Tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'épaisseur de ladite couche poreuse d'oxyde de titane TiO_x est comprise entre 20 et 500 nm.
5. Tôle selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'épaisseur de ladite couche poreuse de TiO_x est comprise entre 30 et 200 nm.

6. Tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la porosité volumique de ladite couche poreuse de TiO_x est comprise entre 20 et 40%.
7. Tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la taille moyenne de pore de ladite couche poreuse de TiO_x comprise entre 1 et 20 nm.
8. Tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que ladite couche poreuse d'oxyde de titane TiO_x est une couche de dioxyde de titane TiO_2 .
9. Tôle selon la revendication 8, caractérisée en ce que le dioxyde de titane TiO_2 se présente dans sa forme cristalline anatase.
10. Tôle selon l'une quelconque des revendications 3 à 9, caractérisée en ce que l'épaisseur de ladite couche supérieure d'oxyde ou d'oxyhydroxyde de silicium SiO_x est comprise entre 20 et 850 nm.
11. Tôle selon l'une quelconque des revendications 3 à 10, caractérisée en ce que ladite couche supérieure d'oxyde de silicium est une couche de dioxyde de silicium SiO_2 .
12. Tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que l'épaisseur de ladite couche barrière est comprise entre 20 et 850 nm.
13. Tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que ladite couche barrière d'oxyde ou d'oxyhydroxyde métallique est choisie parmi les oxydes ou oxyhydroxydes de silicium, d'étain, d'aluminium, seuls ou en mélange.
14. Tôle selon la revendication 13, caractérisée en ce que ladite couche barrière est choisie parmi SiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , seuls ou en mélange.
15. Tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que ladite couche barrière de nitrure ou d'oxy-nitrure métallique NM_x est du nitrure ou de l'oxy-nitrure de silicium.
16. Procédé de fabrication d'une tôle en acier inoxydable revêtue selon l'une quelconque des revendications 3 à 15, comprenant les étapes successives consistant à :

- déposer une couche barrière d'oxyde ou d'oxy-hydroxyde métallique MO_x ou de nitrure ou d'oxy-nitrure métallique NM_x , sur au moins une des faces de ladite tôle en acier inoxydable,
 - déposer par une méthode sol-gel une couche poreuse d'oxyde de titane TiO_x sur la surface de ladite couche barrière revêtant la tôle en acier inoxydable, et
 - déposer une couche supérieure d'oxyde ou d'oxy-hydroxyde de silicium SiO_x sur ladite couche d'oxyde de titane TiO_x .
17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que ladite couche poreuse de TiO_x est formée par application sur ladite couche barrière d'un sol polymérique comprenant 0,1 à 0,6 mol/l d'un précurseur organique de titane.
18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que ledit précurseur organique de titane est un alkoxyde de titane $Ti(OR)_4$, dans lequel R est une chaîne alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone.
19. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que ladite couche poreuse de TiO_x est formée par application sur ladite couche barrière d'une suspension cristalline comprenant 0,1 à 0,4 mol/l de nano-cristallites de dioxyde de titane dispersées dans un solvant méthode sol-gel.
20. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que ladite couche barrière de MO_x est formée par application sur au moins une des faces de ladite tôle d'un sol polymérique comprenant 0,2 à 2 mol/l d'au moins un précurseur choisi parmi un composé organométallique et un sel métallique.
21. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que ledit composé organométallique est un alkoxyde de métal $M(OR)_3$ ou $M(OR)_4$, dans lequel le métal M est le silicium, l'aluminium ou l'étain, et R est une chaîne alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone.

23. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que ledit sel métallique est un nitrate ou un chlorure de silicium, d'aluminium ou d'étain.
24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 23, caractérisé en ce que ladite couche supérieure d'oxyde ou d'oxyhydroxyde de silicium SiO_x est déposée par une méthode sol-gel.
25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que ladite couche supérieure de SiO_x est formée par application sur ladite couche de TiO_x d'un sol polymérique comprenant 0,2 à 2 mol/l d'un précurseur organométallique de silicium.
26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que ledit précurseur organométallique de silicium est un alkoxyde de silicium $\text{Si}(\text{OR})_4$, dans lequel R est une chaîne alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone.
27. Equipement pour l'industrie agro-alimentaire fabriqué à partir d'une tôle en acier inoxydable revêtue selon l'une quelconque des revendications 3 à 15.
28. Panneau pour bâtiment fabriqué à partir d'une tôle en acier inoxydable revêtue selon l'une quelconque des revendications 3 à 15.
29. Utilisation de la tôle en acier inoxydable selon l'une quelconque des revendications 3 à 15, pour éliminer par lavage à l'eau, les salissures adhérant sur ledit revêtement sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un détergent à l'eau, et sans qu'il soit nécessaire de soumettre ladite tôle à une radiation UV ou à une radiation lumineuse visible.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2007/000070A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23D5/00 C23D5/02 B01J21/06 B01J35/00

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)
C23D B01J 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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30 January 1998 (1998-01-30) -& JP 09 228332 A (TOTO LTD), 2 September 1997 (1997-09-02) abstract paragraphs [0011], [0013], [0018], [0022], [0024], [0026]	1-29
A	EP 0 850 204 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE; SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE) 1 July 1998 (1998-07-01) claims 1,2,15,16,21,22	1-29
A	DE 10 2004 033620 A1 (LIU, WEN-CHUAN) 2 February 2006 (2006-02-02) claim 1; figure	1,3
	----- -/-- -----	

 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

25 May 2007

Date of mailing of the international search report

06/06/2007

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

Lilimpakis, Emmanuel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2007/000070

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2005/221098 A1 (AZZOPARDI MARIE-JOSE ET AL) 6 October 2005 (2005-10-06) paragraphs [0001] - [0005], [0010] - [0012], [0015] - [0017] -----	1,3
A	EP 1 304 366 A (TOTO LTD) 23 April 2003 (2003-04-23) paragraphs [0092] - [0094]; claims 1-17 -----	1,3
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200479 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class G, page 02, AN 2004-797224 XP002392294 -& CN 1 522 795 A (UNIV YUNNAN) 25 August 2004 (2004-08-25) abstract -----	1,3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2007/000070

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 09228332	A	02-09-1997	JP 3588206 B2	10-11-2004
EP 0850204	A	01-07-1998	AT 286858 T	15-01-2005
			AT 210097 T	15-12-2001
			AU 7087596 A	01-04-1997
			BR 9610604 A	17-02-1999
			CZ 9800784 A3	12-08-1998
			DE 69617705 D1	17-01-2002
			DE 69617705 T2	08-08-2002
			DE 69634178 D1	17-02-2005
			DE 69634178 T2	05-01-2006
			DK 850204 T3	02-04-2002
			ES 2236066 T3	16-07-2005
			ES 2168506 T3	16-06-2002
			FR 2738813 A1	21-03-1997
			WO 9710186 A1	20-03-1997
			JP 11512337 T	26-10-1999
			JP 2005205411 A	04-08-2005
			JP 2005199275 A	28-07-2005
			JP 2005225758 A	25-08-2005
			JP 2005213142 A	11-08-2005
			JP 2006247652 A	21-09-2006
			PL 325527 A1	03-08-1998
			PT 1132351 T	31-05-2005
			PT 850204 T	31-05-2002
			TR 9800459 T1	22-06-1998
			US 6103363 A	15-08-2000
			US 6326079 B1	04-12-2001
DE 102004033620	A1	02-02-2006	NONE	
US 2005221098	A1	06-10-2005	AU 2003262138 A1	27-10-2003
			BR 0309272 A	22-02-2005
			CA 2482112 A1	23-10-2003
			CN 1662467 A	31-08-2005
			EP 1497236 A1	19-01-2005
			FR 2838735 A1	24-10-2003
			WO 03087005 A1	23-10-2003
			JP 2005528313 T	22-09-2005
			MX PA04010165 A	03-02-2005
EP 1304366	A	23-04-2003	EP 1712530 A2	18-10-2006
			EP 1712531 A2	18-10-2006
CN 1522795	A	25-08-2004	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2007/000070

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C23D5/00 C23D5/02 B01J21/06 B01J35/00		
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) C23D B01J 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, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30 janvier 1998 (1998-01-30) -& JP 09 228332 A (TOTO LTD), 2 septembre 1997 (1997-09-02) abrégé alinéas [0011], [0013], [0018], [0022], [0024], [0026]	1-29
A	EP 0 850 204 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE; SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE) 1 juillet 1998 (1998-07-01) revendications 1,2,15,16,21,22	1-29
A	DE 10 2004 033620 A1 (LIU, WEN-CHUAN) 2 février 2006 (2006-02-02) revendication 1; figure	1,3
-/--		
<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 <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">25 mai 2007</p>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">06/06/2007</p>
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 <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Lilimpakis, Emmanuel</p>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2007/000070

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2005/221098 A1 (AZZOPARDI MARIE-JOSE ET AL) 6 octobre 2005 (2005-10-06) alinéas [0001] - [0005], [0010] - [0012], [0015] - [0017] -----	1,3
A	EP 1 304 366 A (TOTO LTD) 23 avril 2003 (2003-04-23) alinéas [0092] - [0094]; revendications 1-17 -----	1,3
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200479 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class G, page 02, AN 2004-797224 XP002392294 -& CN 1 522 795 A (UNIV YUNNAN) 25 août 2004 (2004-08-25) abrégé -----	1,3

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2007/000070

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 09228332	A	02-09-1997	JP 3588206 B2	10-11-2004
EP 0850204	A	01-07-1998	AT 286858 T	15-01-2005
			AT 210097 T	15-12-2001
			AU 7087596 A	01-04-1997
			BR 9610604 A	17-02-1999
			CZ 9800784 A3	12-08-1998
			DE 69617705 D1	17-01-2002
			DE 69617705 T2	08-08-2002
			DE 69634178 D1	17-02-2005
			DE 69634178 T2	05-01-2006
			DK 850204 T3	02-04-2002
			ES 2236066 T3	16-07-2005
			ES 2168506 T3	16-06-2002
			FR 2738813 A1	21-03-1997
			WO 9710186 A1	20-03-1997
			JP 11512337 T	26-10-1999
			JP 2005205411 A	04-08-2005
			JP 2005199275 A	28-07-2005
			JP 2005225758 A	25-08-2005
			JP 2005213142 A	11-08-2005
			JP 2006247652 A	21-09-2006
			PL 325527 A1	03-08-1998
			PT 1132351 T	31-05-2005
			PT 850204 T	31-05-2002
			TR 9800459 T1	22-06-1998
			US 6103363 A	15-08-2000
			US 6326079 B1	04-12-2001
DE 102004033620	A1	02-02-2006	AUCUN	
US 2005221098	A1	06-10-2005	AU 2003262138 A1	27-10-2003
			BR 0309272 A	22-02-2005
			CA 2482112 A1	23-10-2003
			CN 1662467 A	31-08-2005
			EP 1497236 A1	19-01-2005
			FR 2838735 A1	24-10-2003
			WO 03087005 A1	23-10-2003
			JP 2005528313 T	22-09-2005
			MX PA04010165 A	03-02-2005
EP 1304366	A	23-04-2003	EP 1712530 A2	18-10-2006
			EP 1712531 A2	18-10-2006
CN 1522795	A	25-08-2004	AUCUN	