(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
30 novembre 2017 (30.11.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/203123 A1

(51) Classification internationale des brevets :
*C03C 17/36* (2006.01) *G02B 5/08* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/051135

(22) Date de dépôt international :
11 mai 2017 (11.05.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1654679 25 mai 2016 (25.05.2016) FR

(71) Déposant : **SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE** [FR/FR] ; 18 Avenue d'Alsace, 92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs : **PARDAL, Xiaolin** ; B.P. 40103, 60777 THOUROTTE (FR). **RACHET, Vincent** ; 17 rue Les Jardins de Saint-Cyr, 45590 SAINT-CYR EN VAL (FR).

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE** ; Département Propriété Industrielle -, 39 Quai Lucien Lefranc, 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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 2017/203123 A1

**(54) Title:** MIRROR FOR WET ENVIRONMENT

**(54) Titre :** MIROIR POUR ENVIRONNEMENT HUMIDE

**(57) Abstract:** The invention relates to a mirror to be soaked, comprising: a. a glass substrate; b. a stack of thin layers deposited on one surface of said substrate, said stack comprising a metal layer made of chromium or niobium; c. a coating layer above said stack of thin layers relative to the glass substrate, in which said coating layer is a layer of mineral paint comprising a mixture of an alkaline silicate and at least one white, coloured or preferably black pigment.

**(57) Abrégé :** Miroir à tremper, comprenant : a. un substrat de verre, b. un empilement de couches minces déposées sur une face dudit substrat, ledit empilement comprenant une couche métallique à base de chrome ou de niobium, c. une couche de revêtement au-dessus dudit empilement de couches minces par référence au substrat de verre, dans lequel ladite couche de revêtement est une couche de peinture minérale comprenant un mélange d'un silicate d'alcalin et d'au moins un pigment blanc, coloré, ou de préférence noir.

# MIROIR POUR ENVIRONNEMENT HUMIDE

La présente invention a pour objet un miroir à tremper et/ou un miroir trempé, destiné à être utilisé dans tout environnement et notamment un environnement humide telle que salle de bain ou encore dans une cuisine, notamment pour la décoration d'une crédence.

Les miroirs actuels sont généralement obtenus par l'intermédiaire par déposition d'une fine couche métallique, en principe d'argent, sur un substrat de verre.

On fabrique à l'heure actuelle les miroirs de différentes manières, selon l'usage qui en sera fait. Les miroirs qui sont utilisés couramment dans les maisons domestiques étaient jusqu'à un époque récente fabriqués à partir d'une plaque de verre plus ou moins épaisse sur laquelle est appliquée une couche réfléchissante du rayonnement visible à base d'argent ou plus rarement d'aluminium, puis une couche protectrice de cuivre ou de plomb, appelée le tain. Le verre sert de support et également de protection à la couche réfléchissante, alors que le tain empêche l'oxydation de la couche réfléchissante.

Classiquement, un miroir est fabriqué à partir d'une simple vitre en verre (appelé vitrage dans la présente description) sur laquelle on pulvérise une solution de sel d'argent. Un second produit, qui réagit avec le sel, est ensuite pulvérisé sur le miroir pour n'y laisser qu'une mince couche d'argent métallique. Après séchage de la couche réfléchissante, on procède à l'application de la couche protectrice.

Actuellement, le procédé de dépôt de l'argenture est un procédé multi-étapes comprenant des traitements successifs de la surface du support verrier par des agents tels que $SnCl_2$, $PdCl_2$ et $AgNO_3$, puis le recouvrement de l'argenture par une couche de revêtement.

De manière connue, pour des raisons de sécurité, le support verrier (ou substrat) doit être trempé. Après une trempe thermique, la résistance mécanique du verre est en effet considérablement accrue. Le verre trempé présente en outre l'avantage de se fragmenter en une multitude de petits éclats non coupants en cas de brisure.

Les miroirs à base d'argent ou d'aluminium sont cependant très sensibles à l'oxydation notamment dans des environnements humides tels qu'une salle de bain ou une cuisine.

D'autres empilements comprenant des couches métalliques autres que l'aluminium ou l'argent ont été développés, qui présentent un taux de réflexion lumineuse élevé, notamment supérieur ou égal à 50% et une meilleure résistance à l'oxydation, notamment par l'eau.

De tels nouveaux verres réfléchissant sans argenture à forte réflexion lumineuse sont, selon un premier exemple, conçus à partir d'une couche réfléchissante de chrome tel que décrit dans la demande de brevet EP962429 A1. Cette publication indique notamment qu'une telle couche mince déposée sur le substrat verrier est susceptible de subir toutes les transformations d'un vitrage classique, en particulier un traitement thermique, sans modifications substantielles de ses propriétés optiques et/ou colorimétriques. Les vitrages miroirs munis d'un tel empilement de couches peuvent donc être trempés pour répondre notamment aux exigences des verres de sécurité.

Selon un autre axe, il est également connu, par exemple de la demande EP 1218307B1 d'autres empilements présentant également une très bonne résistance à l'oxydation, notamment en environnement humide, cette fois sur la base d'une couche à base de niobium réfléchissant l'infra-rouge.

La société déposante s'est aperçue que, comme avec les empilements comprenant une couche à base de chrome, des vitrages du type miroirs, c'est-à-dire à très forte réflexion lumineuse et de transmission lumineuse quasiment nulle, peuvent également être obtenus en déposant ces couches à bas de niobium sur un substrat verrier. Comme décrits dans la demande EP 1218307 B, de tels vitrages munis de tels empilements de couches sont également susceptibles de subir des traitements thermiques du type trempe sans variations significatives de leurs propriétés optiques et/ou colorimétriques.

Un premier inconvénient concernant l'utilisation de telles couches à base de chrome ou de niobium dans des vitrages utilisés comme miroir est cependant leur faible transmission lumineuse résiduelle.

Ainsi, que ce soit pour les empilements à base de chrome ou ceux à base de niobium et même pour des épaisseurs relativement élevées des couches

métalliques réfléchissantes, on observe une transmission lumineuse qui, même si elle est faible (de l'ordre de 1%), peut nuire au rendu du miroir en n'offrant pas l'opacité recherchée pour une glace miroir, par exemple du type de celle utilisée dans une crédence de cuisine. Dans un tel cas, même si la transmission lumineuse est faible, il demeure encore possible de discerner à travers le vitrage la colle utilisée pour fixer le miroir sur la crédence.

Pour l'obtention d'un miroir d'opacité totale, il est donc nécessaire de prévoir une couche supplémentaire sur les empilements comprenant les couches réfléchissantes à base de niobium ou de chrome.

La publication EP 962429 A1 indique par exemple la possibilité de déposer une couche supplémentaire en émail opaque sur l'empilement comprenant la couche réfléchissante pour fabriquer des allèges.

Une telle réalisation, si elle est techniquement réalisable, pose cependant le problème de la tenue de l'émail, qui présente avant sa fusion une très faible tenue mécanique et hydrolytique. Il n'est donc pas possible de transporter, stocker, découper, border ou laver un verre revêtu d'un tel émail tant qu'il n'a pas été chauffé à haute température, typiquement au-delà de 600°C, c'est-à-dire tant que la couche déposée n'est pas fondue.

Or, à moins de réaliser une étape supplémentaire de détrempe, on ne peut plus transformer un verre trempé. Par conséquent, l'émail doit impérativement être déposé sur des panneaux présentant leurs dimensions définitives, sans découpe possible, avant son transport jusqu'au détaillant ou au consommateur. Dans un tel processus, il s'avère donc nécessaire de le tremper sur le site de production, ce qui n'est pas toujours aisé ou même possible. La production d'un tel produit est donc peu adaptée à l'habitat intérieur où les dimensions du vitrage sont propres au client, notamment dans le cas d'une crédence dont les dimensions peuvent être propres à chaque installation

Pour des raisons essentiellement économiques, il s'avère donc nécessaire de pouvoir proposer un produit transportable, consistant en un miroir opaque pratiquement fini mais qui puisse être découpé et transformé directement (y compris trempé) par le client détaillant, sans besoin de moyen couteux de mise en œuvre.

La résolution d'un tel problème est l'objet de la présente demande.

En particulier, il a été découvert par la société déposante un produit résolvant à moindre coût les problèmes précédents. Le produit selon l'invention comprend notamment une couche réfléchissante à base de chrome ou à base de niobium, qui peut être transporté sans difficulté, ou encore stocké pour être ensuite mis en forme, en particulier découpé aux dimensions requises, puis finalement trempé dans l'étape ultérieure de commercialisation au client final. Un tel produit trouve particulièrement son application dans une utilisation dans un environnement humide en particulier comme miroir dans une salle de bain ou une cuisine. Un tel miroir peut être notamment utilisé comme façade d'une crédence.

Plus particulièrement, la présente invention se rapporte en premier lieu à un miroir à tremper ou trempable, comprenant :

- un substrat de verre,

- un empilement de couches minces déposées sur une face dudit substrat, ledit empilement comprenant une couche métallique à base de chrome ou à base de niobium, une ou plusieurs sous-couches en matériaux diélectriques, et une ou plusieurs surcouches en matériaux diélectriques, lesdites sous-couches et surcouches étant disposées respectivement au-dessous et au-dessus de la couche métallique, par référence au substrat de verre,

- une couche de revêtement au-dessus dudit empilement de couches minces par référence au substrat de verre.

Selon l'invention, ladite couche de revêtement est une couche de peinture minérale comprenant un mélange d'un silicate d'alcalin et d'au moins un pigment. Ce pigment peut être blanc ou coloré ou encore de préférence noir. De préférence, ledit pigment est choisi (et sa concentration ajustée) de telle façon que la couche de revêtement dans laquelle il est compris, avant la trempe et de préférence après la trempe, est de couleur foncée et de préférence encore est sensiblement noire.

Par couleur foncée, on entend une valeur de L* inférieure ou égale à 50, de préférence inférieure ou égale à 45 ou même inférieure ou égale à 40, dans le système international L*a*b*.

Par sensiblement noire, on entend une valeur de L* inférieure ou égale à 30 dans le système international L*a*b*, de préférence inférieure ou égale à 25 ou même inférieure ou égale à 20.

La couche de revêtement selon l'invention présente en particulier de préférence une valeur de L* comprise entre 5 et 50, bornes incluses.

On donne ci-après des caractéristiques avantageuses et préférentielles du miroir selon la présente invention, qui ne sont cependant pas limitatives et peuvent le cas échéant être combinées entres elles :

- La couche de revêtement présente une valeur de L* inférieure ou égale à 50, dans le système CIE L*a*b*.
- la couche de revêtement présente une valeur de L* inférieure ou égale à 30, dans le système CIE L*a*b*.
- L'épaisseur de la couche à base de chrome ou à base de niobium est comprise entre 10 et 100 nm, de préférence entre 20 et 80 nm et de manière préférée est comprise entre 30 et 70 nm.
- La couche métallique est à base de chrome.
- La couche métallique est à base de niobium.
- La couche de revêtement comprend entre 5% et 15% en masse de silicate de sodium, de silicate de potassium et/ou de silicate de lithium.
- La couche de revêtement comprend entre 5% et 50% en masse de pigment, de préférence entre 10% et 30% en masse de pigment.
- La couche de revêtement comprend au moins un pigment choisi parmi les oxydes ou les sulfures comprenant au moins un élément choisi parmi le fer, le manganèse le cuivre, l'aluminium, le chrome, l'antimoine ou le cobalt, les oxydes ou les sulfures de titane, de silicium, de cuivre, d'aluminium, de chrome, de cobalt, de fer, de manganèse, le sulfure de zinc, de cérium et/ou de cadmium, les titanates de nickel et/ou de chrome, ou le vanadate de bismuth.
- La couche de revêtement comprend au moins un pigment à base d'oxyde de fer, d'oxyde de fer et de manganèse, d'oxyde de fer et de titane, d'oxyde de manganèse, d'oxyde de chrome, d'oxyde de cobalt, d'oxyde d'étain et d'antimoine.

- La couche de revêtement comprend en outre un agent dispersant, un agent anti-mousse, un agent épaississant, un agent stabilisant et/ou un agent durcisseur, lesdits agents étant notamment présents en une quantité comprise entre 0,01 et 5% en masse de la peinture, de préférence entre 0,01 et 1% en masse.
- La couche de revêtement comprend des particules du pigment de taille inférieure à 5 micromètres, de préférence de taille inférieure à 2 micromètres.
- La couche de revêtement a une épaisseur d'au moins 10 micromètres, de préférence d'au moins 20 micromètres, de préférence encore d'au moins 50 micromètres.

L'invention se rapporte également au miroir obtenu par trempe d'un miroir à tremper ou trempable tel que décrit précédemment. Un tel miroir trouve particulièrement son utilisation comme élément d'une crédence de cuisine.

L'invention se rapporte enfin à un procédé de fabrication d'un miroir à tremper ou trempable tel que décrit précédemment, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

a. dépôt sur un substrat sur la totalité ou une partie d'au moins une des faces d'un substrat verrier d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche métallique à base de chrome ou de niobium, une ou plusieurs sous-couches en matériaux diélectriques, et une ou plusieurs surcouches en matériaux diélectriques, lesdites couches dudit empilement étant déposées par les techniques de pulvérisation cathodique sous vide, notamment assisté par magnétron,

b. dépôt d'une couche de revêtement à base d'une solution aqueuse de silicate d'alcalin et d'au moins un pigment sur la totalité ou une partie d'au moins une des faces dudit substrat, au-dessus dudit empilement,

c. séchage dudit revêtement, en une seule étape, à une température inférieure à 400°C, préférentiellement inférieure à 300°C, et encore plus préférentiellement inférieure à 200°C.

De préférence, dans un tel procédé de fabrication d'un miroir trempé on soumet le miroir à tremper ou trempable ainsi obtenu à un traitement thermique, en particulier une trempe, à une température supérieure à 600°C.

Au sens de la présente invention, la couche métallique à base de chrome ou à base de niobium est la couche permettant d'obtenir l'effet miroir du vitrage, c'est-à-dire la couche réfléchissant une partie significative de la lumière visible pour la formation de l'image. Au sens de la présente invention, la couche à base de chrome ou à base de niobium déposée sur son substrat de verre présente une réflexion lumineuse $R_L$ d'au moins 50%, voire d'au moins 55%, au sens de la norme IS09050 :2003. En particulier, l'épaisseur de telles couches est ajustée pour conférer au vitrage un tel niveau de réflexion.

La couche métallique à base de chrome ou à base de niobium comprend normalement très majoritairement, voire exclusivement, ledit métal (aux impuretés inévitables près), même si un alliage avec d'autres métaux, dans une quantité cependant minoritaire, peut être envisagé selon l'invention. Par exemple, dans un tel cas, le taux du ou des autres métaux (que le chrome ou le niobium) présents dans l'alliage est préférentiellement, au total, inférieur à 20% atomique, le plus souvent inférieur à 10% atomique ou même inférieur à 5% atomique.

Par couche métallique, on entend que la couche à base de niobium ou de chrome ne comprend pas de carbone ou encore d'hétéroatome tel que l'azote, l'oxygène ou encore le soufre.

Avec l'utilisation d'un revêtement tel que décrit précédemment, les essais menés par la société déposante ont permis de démontrer une très forte adhésion du revêtement décrit précédemment à l'empilement de couches, simplement après application et séchage du revêtement, ainsi qu'une résistance mécanique suffisante pour envisager le stockage et le transport de vitrages-miroirs non trempés, et dont le traitement thermique final pourra ainsi être effectué sur le lieu même de la transformation du vitrage, selon les formes et dimensions finales requises.

Selon l'invention, la couche de revêtement déposée sur le substrat en verre est une solution aqueuse comprenant essentiellement le silicate alcalin et le pigment, cette solution étant selon une possibilité avantageuse exempte

de promoteur d'adhésion. La couche de peinture est en principe directement appliquée sur le substrat sur sa face munie de l'empilement de couches minces.

Le substrat muni de l'empilement et ainsi revêtu par une telle couche de revêtement présente en particulier des caractéristiques étonnantes de résistance mécanique et chimique, même sans avoir subi de trempe. Il est donc transportable et stockable immédiatement après le séchage de la couche de revêtement, sans traitement thermique supplémentaire de consolidation, en particulier de trempe.

Comme indiqué précédemment, il peut ainsi être mis en forme sur un lieu différent de son lieu de production, en particulier découpé, dans une étape ultérieure, après son transport et son stockage.

La couche de revêtement selon l'invention présente généralement, après séchage typiquement à une température inférieure à 300°C, ou même inférieure à 200°C, une adhésion sur le substrat inférieure ou égale à 2, voire inférieure ou égale à 1, telle que mesurée par le test de quadrillage selon la norme ISO 2409:2007.

Au sens de la présente invention, le miroir est « trempable » au sens que ledit miroir peut remplir, après ladite trempe, la norme de sécurité EN 12150-1 :2000.

De façon préférée, après séchage, le revêtement comprend entre 5% et 30% en masse, préférentiellement entre 5 % et 20% en masse, de silicate de sodium, de silicate de potassium et/ou de silicate de lithium. Les silicates de sodium ou tout particulièrement de potassium sont préférés.

Par séchage, on entend au sens de la présente invention une élimination de l'eau présente dans la solution aqueuse utilisée pour déposer la couche de revêtement, en particulier par un traitement thermique compris entre 100 et 300°C.

Selon l'invention, la peinture comprend également au moins un pigment inorganique blanc ou de préférence coloré voire sensiblement noir. Le pigment est de préférence initialement introduit, sous forme de poudre dans la préparation aqueuse servant à déposer la couche de revêtement. Il est de préférence de couleur noire ou sensiblement noire mais peut également

prendre d'autres teintes, pourvu qu'il confère au miroir final (i.e. après trempe) l'opacité requise, en particulier une transmission lumineuse inférieure à 0,5%, de préférence inférieure à 0,1%, au sens de la norme internationale ISO 9050 (2003).

Des exemples de tels pigments sont par exemple les oxydes ou les sulfures comprenant au moins un élément choisi parmi le fer, le manganèse le cuivre, l'aluminium, le chrome l'antimoine ou le cobalt, cette liste n'étant bien évidemment aucunement exhaustive.

On donne ci-après quelques exemples de pigments noirs utilisables selon l'invention: les pigments à base d'oxydes de fer, d'oxyde de fer et de manganèse, d'oxyde de fer et de titane, d'oxyde de manganèse, d'oxyde de chrome, d'oxyde de cobalt, d'oxyde d'étain et d'antimoine.

De préférence, le pigment utilisé est un oxyde comprenant du fer et/ou du manganèse et/ou du Chrome.

De manière très préférée, le pigment utilisé est un oxyde de fer.

Les pigments représentent normalement entre 5 et 50 % de la masse de la couche de revêtement, après élimination du solvant (de l'eau) et de préférence entre 10 et 40%, voire entre 20 et 30%, de la masse de la couche de revêtement, après élimination du solvant.

La peinture minérale peut éventuellement comprendre des charges minérales choisies parmi les silicates de magnésium tel que le talc, l'alumine, le calcaire, le kaolin, l'argile et le sulfate de baryum. La teneur en charges dans la composition de la couche de revêtement peut aller jusqu'à 60% en masse.

La peinture minérale peut comprendre en outre entre 0 et 5% en masse, de préférence moins de 3% en masse d'un agent dispersant, un agent anti-mousse, un agent épaississant, un agent stabilisant et/ou un agent durcisseur. Les agents dispersant, anti-mousse, épaississant peuvent être notamment présents à des teneurs inférieures à 1% en masse.

L'agent durcisseur peut notamment être un phosphate ou un hydroxyde d'aluminium. On citera par exemple les produits Fabutit® de la société Chemische Fabrik Budenheim KG.

Comme agent dispersant, on peut citer par exemple le composé Tego 740® de la société Evonik.

Comme agent anti-mousse, on peut citer par exemple le composé Foamex 825® de la société Evonik.

L'agent épaississant peut être par exemple le composé Betolin V30® de la société Woellner.

Comme agent stabilisant, on peut citer par exemple le composé Betolin Q40® de la société Woellner.

La peinture minérale peut comprendre des particules de pigment de taille moyenne inférieure à 5 µm, de préférence inférieure à 2 µm, pour augmenter encore son opacité. Par taille moyenne, on entend le diamètre médian $d_{50}$ desdites particules, notamment mesurée selon les techniques habituelles de granulométrie Laser conformément à la norme ISO 13220.

La couche de revêtement déposée le substrat muni de l'empilement a une épaisseur d'au moins 10 µm, et est généralement comprise entre 20 et 100 micromètres. Typiquement, la couche présente une épaisseur comprise entre environ 50 micromètres et environ 80 micromètres.

Le dépôt de la couche de revêtement peut être effectué par toute technique connue de l'homme du métier relative au dépôt en voie liquide. On citera par exemple le dépôt par pulvérisation, par rouleau, par rideau, par enduction laminaire, par tire film ou par sérigraphie.

L'étape de séchage est préférentiellement réalisée à une température inférieure à 400°C et encore plus préférentiellement inférieure à 300°C, voire inférieure à 200°C. Le temps de séchage est généralement inférieur à 15 min, préférentiellement inférieur à 10 min. La montée en température pendant l'étape de séchage est réalisée avec une rampe inférieure à 100°C/min, et de préférence comprise entre 70 et 90°C/min.

La préparation utilisée dans le procédé selon la présente invention est de préférence une solution aqueuse à base de silicate d'alcalins et du ou des pigments. Ladite solution aqueuse comprend par exemple entre 3 % et 30 % en masse, préférentiellement entre 5 % et 15 % en masse, de silicate de sodium, de silicate de potassium et/ou de silicate de lithium. Les silicates de lithium ou encore de potassium sont particulièrement préférés. La préparation comprend également au moins un pigment inorganique tel que décrit

précédemment, permettant de donner la coloration souhaitée à la couche de revêtement et l'opacité au miroir finalement obtenu.

L'exemple ci-dessous illustre les avantages de la présente invention, sans en limiter la portée.

Exemple

Selon l'exemple selon l'invention, on fabrique selon l'invention un vitrage à basse transmission lumineuse conformément à l'enseignement de la demande EP962429. Les couches de l'empilement sont déposées par les techniques classiques du magnétron.

Le vitrage ainsi obtenu peut être décrit comme suit:

Verre (Planiclear ™)/ 15 nm $SiN_x$/35 nm Cr/15nm $SiN_x$ /4 nm Ti.

Le vitrage revêtu de l'empilement de couches ne subit aucun traitement thermique, notamment de trempe, après le dépôt de l'empilement de couches minces.

Sur l'empilement comprenant la couche métallique à base de chrome, on dépose une couche supplémentaire de revêtement à partir d'une solution aqueuse comprenant un silicate de potassium et des pigments, avec un extrait sec de 58,5% pondéral. La solution aqueuse déposée sur le vitrage est une peinture minérale noire commercialisée par la société Unikalo sous la référence « Kalium Silikat Finition Lisse Noire » comprenant un pigment noir à base d'oxyde de fer.

La peinture après séchage présente les caractéristiques colorimétriques suivantes : L* = 25; a*= 0,6, b* = 0,6.

L'extrait sec présente la composition massique en oxyde suivante, tel que mesurée par XPS (spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X) :

| C | $Fe_2O_3$ | MnO | CaO | $TiO_2$ | $K_2O$ | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | Mg0 | $Na_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15% | 31% | 0,6% | 28% | 0,3% | 6% | 15% | 1% | 3% | 0,5% |

La rhéologie de la peinture est adaptée à un dépôt sensiblement uniforme sur le support par une légère dilution par un produit diluant commercialisé par la société Unikalo sous la référence « Kalium Silikat Diluant

Fixatif». Après dilution, la peinture présente un extrait sec d'environ 50% pondéral.

La composition aqueuse est appliquée au tire-film sur le substrat en verre préalablement nettoyé. On tire le film à vitesse régulière, de telle manière que l'épaisseur humide du film déposé étant d'environ 150 micromètres. La couche de revêtement est séchée par une montée progressive jusqu'à 150°C pendant un temps d'environ 10 minutes.

La couche obtenue a une épaisseur finale d'environ 70 µm. Après séchage, elle apparait visuellement de couleur noire et particulièrement dure et résistante, avec une forte adhésion au substrat même en l'absence de traitement thermique de consolidation.

Les tests suivants ont été mis en œuvre pour caractériser les propriétés du miroir à tremper ainsi obtenu :

1°) Test d'opacité : le miroir est placé sur un support noir puis sur un support blanc, les valeurs L, a* et b*, selon le système international CIE L*a*b*, étant mesurée au travers du miroir par un spectromètre Minolta CM 2600d pour chaque support. Les valeurs ΔL* ; Δa* ; Δb* sont obtenues en faisant la soustraction de la valeur de la mesure sur fond noir à celle de référence sur fond blanc.

Par exemple : ΔL*= (L* sur fond noir) – (L* sur fond blanc).

L'opacité du miroir est étalonnée par le calcul de la différence entre les deux mesures selon la formule classique :

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}$$

L'opacité est jugée satisfaisante pour un miroir si la valeur du ΔE est inférieure à 0,5%.

2°) Test d'adhésion du revêtement : Le test, souvent appelé Cross Cut test, consiste à réaliser un quadrillage normé à l'aide d'un cutter sur la face laque. À partir d'une table de référence on définit une cotation qui permet de quantifier l'adhésion et ainsi de pouvoir réaliser des comparaisons entre les

échantillons. Plus la cotation est faible, plus l'adhésion est importante. Le test pratiqué est réalisé en conformité avec la norme ISO2409:2007.
Une cotation maximale de 1 est attendue pour garantir toute dégradation du miroir notamment lors de son stockage ou de son transport.

3°) Test de durabilité en conditions humides. Ce test, souvent appelé test haute humidité ou HH est réalisé conformément à la norme EN1036. Il consiste à placer l'échantillon dans une atmosphère contenant 100% d'humidité pendant 7 ou 21 jours à 40°C puis à l'inspecter visuellement pour vérifier l'état du revêtement. Ce test permet de mesurer dans un temps très court le vieillissement attendu du miroir dans des conditions humides, en particulier dans une cuisine ou une salle de bain. Une absence de décollement du revêtement est nécessaire pour garantir toute dégradation du miroir, lors de son utilisation voire même lors de son stockage ou de son transport.

4°) Test de durabilité en température. Ce test, souvent appelé test haute température est réalisé conformément à la norme EN1036. Il consiste à placer l'échantillon dans une atmosphère dont l''humidité n'est pas contrôlée pendant 7 jours à 65°C puis à l'inspecter visuellement pour vérifier l'état du revêtement. Ce test permet de mesurer dans un temps très court le vieillissement attendu du miroir dans des conditions chaudes, en particulier telles que dans une cuisine. Une absence de décollement du revêtement est nécessaire pour garantir toute dégradation du miroir, lors de son utilisation voire même lors de son stockage ou de son transport dans des pays à très forte insolation.

Un échantillon d'un miroir conforme au présent exemple, c'est à dire obtenu selon les mêmes conditions que précédemment décrites, subit une trempe à 700°C, suivi d'un refroidissement rapide à la température ambiante.

Les mêmes tests que précédemment indiqués sont à nouveau pratiqués sur le miroir trempé.

L'ensemble des résultats obtenus sont reportés dans le tableau 1 qui suit :

| | Test d'opacité | Test d'adhésion | Test de durabilité humidité | Test de durabilité en température |
|---|---|---|---|---|
| Miroir non trempé | $\Delta E < 0,5$ | N = 1 | Pas de décollement | Pas de décollement |
| Miroir trempé | $\Delta E < 0,5$ | N = 0 | Pas de décollement | Pas de décollement |

Tableau 1

On voit que le miroir avant trempe, ou même en l'absence de tout chauffage autre que le séchage de la couche de revêtement, présente des caractéristiques d'adhésion et de durabilité propre à éviter tout problème lors d'un éventuel stockage ou transport, même en l'absence de traitement thermique de consolidation.

En outre, les résultats reportés dans le tableau précédent montrent également que le miroir après trempe présente toutes les caractéristiques requises pour son utilisation dans des environnements humides et/ou chauds, comme sur une crédence de cuisine ou encore dans une salle de bain.

## REVENDICATIONS

1. Miroir à tremper ou trempable, comprenant :
   a. un substrat de verre,
   b. un empilement de couches minces déposées sur une face dudit substrat, ledit empilement comprenant une couche métallique à base de chrome ou à base de niobium, une ou plusieurs sous-couches en matériaux diélectriques, et une ou plusieurs surcouches en matériaux diélectriques, lesdites sous-couches et surcouches étant disposées respectivement au-dessous et au-dessus de la couche métallique, par référence au substrat de verre,
   c. une couche de revêtement au-dessus dudit empilement de couches minces par référence au substrat de verre,

   dans lequel ladite couche de revêtement est une couche de peinture minérale comprenant un mélange d'un silicate d'alcalin et d'au moins un pigment blanc, coloré ou noir.

2. Miroir selon la revendication 1, dans lequel la couche de revêtement présente une valeur de L* inférieure ou égale à 50, dans le système CIE L*a*b*.

3. Miroir selon la revendication 1, dans lequel la couche de revêtement présente une valeur de L* inférieure ou égale à 30, dans le système CIE L*a*b*.

4. Miroir selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'épaisseur de la couche à base de chrome ou à base de niobium est comprise entre 10 et 100 nm, de préférence entre 20 et 80 nm et de manière préférée est comprise entre 30 et 70 nm.

5. Miroir selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche métallique est à base de chrome.

6. Miroir selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la couche métallique est à base de niobium.

7. Miroir selon l'une des revendications précédentes dans lequel la couche de revêtement comprend entre 5% et 15% en masse de silicate de sodium, de silicate de potassium et/ou de silicate de lithium.

8. Miroir selon l'une des revendications précédentes dans lequel la couche de revêtement comprend entre 5% et 50% en masse de pigment, de préférence entre 10% et 30% en masse de pigment.

9. Miroir selon l'une des revendications précédentes dans lequel la couche de revêtement comprend au moins un pigment choisi parmi les oxydes ou les sulfures comprenant au moins un élément choisi parmi le fer, le manganèse le cuivre, l'aluminium, le chrome, l'antimoine ou le cobalt, les oxydes ou les sulfures de titane, de silicium, de cuivre, d'aluminium, de chrome, de cobalt, de fer, de manganèse, le sulfure de zinc, de cérium et/ou de cadmium, les titanates de nickel et/ou de chrome, ou le vanadate de bismuth.

10. Miroir selon l'une des revendications précédentes dans lequel la couche de revêtement comprend au moins un pigment à base d'oxyde de fer, d'oxyde de fer et de manganèse, d'oxyde de fer et de titane, d'oxyde de manganèse, d'oxyde de chrome, d'oxyde de cobalt, d'oxyde d'étain et d'antimoine.

11. Miroir selon l'une des revendications précédentes dans lequel la couche de revêtement comprend en outre un agent dispersant, un agent anti-mousse, un agent épaississant, un agent stabilisant et/ou un agent durcisseur.

12. Miroir selon la revendication précédente dans lequel lesdits agents sont présents en une quantité comprise entre 0,01 et 5% en masse de la peinture, de préférence entre 0,01 et 1% en masse.

13. Miroir selon l'une des revendications précédentes dans lequel la couche de revêtement comprend des particules du pigment de taille inférieure à 5 micromètres, de préférence de taille inférieure à 2 micromètres.

14. Miroir selon l'une des revendications précédentes dans lequel la couche de revêtement a une épaisseur d'au moins 10 micromètres, de préférence d'au moins 20 micromètres, de préférence encore d'au moins 50 micromètres.

15. Miroir obtenu par trempe d'un miroir à tremper selon l'une des revendications précédentes.

16. Procédé de fabrication d'un miroir à tremper ou trempable selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

a. dépôt sur un substrat sur la totalité ou une partie d'au moins une des faces d'un substrat verrier d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche métallique à base de chrome ou de niobium, une ou plusieurs sous-couches en matériaux diélectriques, et une ou plusieurs surcouches en matériaux diélectriques, lesdites couches dudit empilement étant déposées par les techniques de pulvérisation cathodique sous vide, notamment assisté par magnétron,

b. dépôt d'une couche de revêtement à base d'une solution aqueuse de silicate d'alcalin et d'au moins un pigment sur la totalité ou une partie d'au moins une des faces dudit substrat, au-dessus dudit empilement,

c. séchage dudit revêtement, en une seule étape, à une température inférieure à 400°C, préférentiellement inférieure à 300°C, et encore plus préférentiellement inférieure à 200°C.

17. Procédé de fabrication d'un miroir trempé selon la revendication 16, dans lequel on soumet le miroir à tremper ou trempable selon la

revendication précédente à un traitement thermique, en particulier une trempe, à une température supérieure à 600°C.

18. Utilisation d'un miroir trempé selon la revendication 17 pour la fabrication une crédence de cuisine.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/051135

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C17/36 G02B5/08
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 C09D G02B

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | EP 1 916 547 A1 (ICHIKOH INDUSTRIES LTD [JP]) 30 April 2008 (2008-04-30) paragraphs [0001], [0011] - [0022], [0027], [0028]; claim 2; figure 1B; examples | 1-18 |
| A | GB 776 954 A (DEGUSSA) 12 June 1957 (1957-06-12) page 1, line 64 - page 2, line 115; claims 1-10; examples | 1-18 |
| A | EP 1 218 307 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 3 July 2002 (2002-07-03) cited in the application paragraphs [0016] - [0019], [0023], [0041], [0043]; claims 1-19; example 3; table 2 | 1-18 |

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 17 July 2017 | 22/08/2017 |

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

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/051135

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | DE 20 2006 015876 U1 (MEKRA LANG GMBH & CO KG [DE]) 21 February 2008 (2008-02-21) paragraphs [0005] - [0020]; claims 1-11; figure 1 | 1-18 |

1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2017/051135

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---|---|
| EP 1916547 A1 | 30-04-2008 | CN 101169492 A | 30-04-2008 |
| | | EP 1916547 A1 | 30-04-2008 |
| | | JP 2008107425 A | 08-05-2008 |
| | | US 2008094714 A1 | 24-04-2008 |
| GB 776954 A | 12-06-1957 | NONE | |
| EP 1218307 A1 | 03-07-2002 | AT 399743 T | 15-07-2008 |
| | | AU 7528400 A | 24-04-2001 |
| | | BR 0014240 A | 21-05-2002 |
| | | CA 2384970 A1 | 29-03-2001 |
| | | CZ 20021017 A3 | 17-03-2004 |
| | | EP 1218307 A1 | 03-07-2002 |
| | | EP 1947485 A1 | 23-07-2008 |
| | | ES 2308994 T3 | 16-12-2008 |
| | | FR 2799005 A1 | 30-03-2001 |
| | | JP 5043266 B2 | 10-10-2012 |
| | | JP 2003509327 A | 11-03-2003 |
| | | MX PA02002833 A | 30-08-2002 |
| | | PL 354237 A1 | 29-12-2003 |
| | | PT 1218307 E | 06-10-2008 |
| | | US 2002192473 A1 | 19-12-2002 |
| | | WO 0121540 A1 | 29-03-2001 |
| DE 202006015876 U1 | 21-02-2008 | AT 438538 T | 15-08-2009 |
| | | BR PI0703957 A2 | 20-10-2009 |
| | | CN 101631692 A | 20-01-2010 |
| | | DE 202006015876 U1 | 21-02-2008 |
| | | EP 1971504 A1 | 24-09-2008 |
| | | JP 2010506788 A | 04-03-2010 |
| | | KR 20090083379 A | 03-08-2009 |
| | | US 2008247046 A1 | 09-10-2008 |
| | | WO 2008046830 A1 | 24-04-2008 |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2017/051135

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C03C17/36 G02B5/08
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 C09D G02B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|---|---|---|
| A | EP 1 916 547 A1 (ICHIKOH INDUSTRIES LTD [JP]) 30 avril 2008 (2008-04-30) alinéas [0001], [0011] - [0022], [0027], [0028]; revendication 2; figure 1B; exemples | 1-18 |
| A | GB 776 954 A (DEGUSSA) 12 juin 1957 (1957-06-12) page 1, ligne 64 - page 2, ligne 115; revendications 1-10; exemples | 1-18 |
| A | EP 1 218 307 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 3 juillet 2002 (2002-07-03) cité dans la demande alinéas [0016] - [0019], [0023], [0041], [0043]; revendications 1-19; exemple 3; tableau 2 | 1-18 |

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] 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 | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale |
|---|---|
| 17 juillet 2017 | 22/08/2017 |

| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale | Fonctionnaire autorisé |
|---|---|
| Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Wrba, Jürgen |

1

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 | DE 20 2006 015876 U1 (MEKRA LANG GMBH & CO KG [DE]) 21 février 2008 (2008-02-21) alinéas [0005] - [0020]; revendications 1-11; figure 1 ----- | 1-18 |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

**Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets**

**Demande internationale n°**
PCT/FR2017/051135

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|---|---|
| EP 1916547 A1 | 30-04-2008 | CN 101169492 A | 30-04-2008 |
| | | EP 1916547 A1 | 30-04-2008 |
| | | JP 2008107425 A | 08-05-2008 |
| | | US 2008094714 A1 | 24-04-2008 |
| GB 776954 A | 12-06-1957 | AUCUN | |
| EP 1218307 A1 | 03-07-2002 | AT 399743 T | 15-07-2008 |
| | | AU 7528400 A | 24-04-2001 |
| | | BR 0014240 A | 21-05-2002 |
| | | CA 2384970 A1 | 29-03-2001 |
| | | CZ 20021017 A3 | 17-03-2004 |
| | | EP 1218307 A1 | 03-07-2002 |
| | | EP 1947485 A1 | 23-07-2008 |
| | | ES 2308994 T3 | 16-12-2008 |
| | | FR 2799005 A1 | 30-03-2001 |
| | | JP 5043266 B2 | 10-10-2012 |
| | | JP 2003509327 A | 11-03-2003 |
| | | MX PA02002833 A | 30-08-2002 |
| | | PL 354237 A1 | 29-12-2003 |
| | | PT 1218307 E | 06-10-2008 |
| | | US 2002192473 A1 | 19-12-2002 |
| | | WO 0121540 A1 | 29-03-2001 |
| DE 202006015876 U1 | 21-02-2008 | AT 438538 T | 15-08-2009 |
| | | BR PI0703957 A2 | 20-10-2009 |
| | | CN 101631692 A | 20-01-2010 |
| | | DE 202006015876 U1 | 21-02-2008 |
| | | EP 1971504 A1 | 24-09-2008 |
| | | JP 2010506788 A | 04-03-2010 |
| | | KR 20090083379 A | 03-08-2009 |
| | | US 2008247046 A1 | 09-10-2008 |
| | | WO 2008046830 A1 | 24-04-2008 |