

(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  
23 mai 2002 (23.05.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/40419 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C03C 17/38, 17/00, 17/36
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/03562
- (22) Date de dépôt international :  
14 novembre 2001 (14.11.2001)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
00/14701 15 novembre 2000 (15.11.2000) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-  
GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18, avenue d'Al-  
sace, F-92400 Courbevoie (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DEMARS,  
Yves [FR/FR]; 237, rue de l'Empire, Agnetz, F-60600  
Clermont (FR). ROGIER, Christophe [FR/FR]; 10,  
rue de la Montagne, F-60150 Thourotte (FR). NATALI,  
Marco [IT/IT]; Via Don Minzoni, 58, Lido di Camaiore,  
I-Lucca (IT).
- (74) Mandataires : COLOMBIER, Christian etc.;  
Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc,  
F-93300 Aubervilliers (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,  
ZA, ZW.
- (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasi-  
en (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: OBJECT WITH METALLIC LAYER, METHOD FOR MAKING SAME AND USES

(54) Titre : OBJET A COUCHE METALLIQUE, PROCEDE DE FABRICATTION ET APPLICATIONS

(57) Abstract: The invention concerns an object comprising a glass substrate and a silver coating associated with a compound comprising at least a -SH radical which can be trimethylolpropanetris(3-mercaptopropionate). A palladium layer can be interposed between the substrate and the silver coating. The compound comprising at least a -SH radical protects the silver coating against corrosion and enhances adhesion of a subsequent outer paint layer, in particular of alkyd type.

(57) Abrégé : L'invention concerne un objet comprenant un substrat en verre et un revêtement en argent associé à un composé comprenant au moins un radical-SH pouvant être le triméthylolpropanetris(3-mercaptopropionate). Une couche de palladium peut intervenir entre le substrat et le revêtement en argent. Le composé comprenant au moins un radical SH protège le revêtement en argent de la corrosion et améliore l'adhésion d'une éventuelle couche de peinture extérieure, notamment de type alkyde.



WO 02/40419 A1

## OBJET A COUCHE METALLIQUE, PROCEDE DE FABRICATION ET APPLICATIONS

La présente invention concerne d'une façon générale les objets à couche  
5 métallique formés d'un substrat vitreux recouvert ou comprenant un dépôt  
métallique.

La fabrication de tels éléments est également visée par l'invention.

Plus particulièrement, la présente invention peut s'appliquer aux miroirs,  
aux réseaux chauffants.

10 Les miroirs argentés font ainsi partie des éléments couverts par l'invention.

Traditionnellement, les miroirs argentés sont produits de la manière  
suivante :

le verre est d'abord lavé, poli (étape d'avivage), sensibilisé par exemple par  
un traitement au  $\text{SnCl}_2$  en milieu  $\text{HCl}$ . Après rinçage, la surface du verre est  
15 habituellement activée par exemple par une solution de  $\text{PdCl}_2$  elle aussi en milieu  
 $\text{HCl}$  ou encore au moyen d'un traitement au nitrate d'argent ammoniacal.

Des solutions d'argentures contenant un sel d'argent et son réducteur sont  
par la suite appliquées pour former la couche d'argent. Le revêtement opaque  
d'argent ainsi obtenu peut être ou non recouvert d'une couche de cuivre. La  
20 protection de l'argent peut aussi être obtenue grâce à un traitement au  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{HCl}$   
suivi d'un traitement au silane qui permet une meilleure adhérence des peintures  
nécessaires dans tous les cas pour réaliser le miroir ; à noter que la (ou les)  
couche(s) de peinture est destinée à protéger la couche d'argent vis-à-vis des  
agressions mécaniques (rayure, indentation,...) et chimiques (corrosion).

25 De nombreux brevets décrivent ce type de fabrication d'objets  
réfléchissants, ainsi que les objets obtenus.

Un problème inhérent à ce type de fabrication concerne la protection du  
revêtement métallique réfléchissant, notamment la protection contre la corrosion.

On sait en effet que les revêtements métalliques réfléchissants sont  
30 sensibles aux attaques par la pollution atmosphérique, avec pour résultat un  
ternissement de la couche métallique et une perte des propriétés optiques  
requises.

Plusieurs solutions sont connues à ce jour, décrites par exemple dans le  
brevet FR 2 668 766 ou FR 2 668 767. Le premier document cité propose de

traiter la couche métallique avec une solution contenant des ions Cr(II) ou V(II ou III) etc... Le deuxième brevet cité préconise que la couche réfléchissante d'argent présente une strate superficielle contenant davantage d'étain que la (ou les) strate(s) sous-jacente(s), grâce à un traitement au chlorure stanneux.

5 Le brevet US 5 487 792 décrit le dépôt d'une couche particulière sur le métal.

On peut également citer les WO9960187, US3649373, EP156493 et US4698385.

De façon surprenante et avantageuse, la présente invention représente  
10 une solution efficace au problème évoqué plus haut en protégeant le dépôt métallique avec une efficacité bien supérieure aux moyens traditionnels.

Ainsi la présente invention concerne un objet comprenant au moins un substrat en verre recouvert d'un revêtement à base métallique. Le revêtement à base métallique peut être continu ou discontinu sans sortir du cadre de l'invention.

15 Conformément à l'invention, ledit revêtement métallique est associé à un composé comprenant au moins un radical -SH comme par exemple le triméthylolpropanetri(3-mercaptopropionate) encore appelé de façon abrégée "tt3m" dans la suite de ce texte.

Plus particulièrement, ledit revêtement métallique est en argent.

20 Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé comprenant au moins un radical -SH fait partie du revêtement métallique.

Conformément à un autre mode de réalisation de l'invention, le revêtement métallique est recouvert d'une couche extérieure comprenant le composé comprenant au moins un radical -SH.

25 Ainsi, ladite couche extérieure peut être constituée majoritairement de ce composé comprenant au moins un radical -SH.

Sans sortir du cadre de l'invention, la couche extérieure peut être constituée de ce composé comprenant au moins un radical -SH incorporé dans un système polymérique.

30 Par ailleurs, l'invention peut comprendre au moins une couche additionnelle, déposée sur la couche extérieure, comprenant un système polymérique.

Préférentiellement, le revêtement métallique est réfléchissant.

La présente invention vise par ailleurs un procédé de fabrication d'un objet à couche métallique comprenant notamment le dépôt d'un revêtement à base métallique sur un substrat en verre ou en plastique.

Selon l'invention, le procédé de fabrication consiste en outre à déposer sur  
5 ou à inclure dans le revêtement métallique le composé comprenant au moins un radical –SH ou un élément comprenant le composé comprenant au moins un radical –SH.

Plus précisément, le dépôt du revêtement métallique sur le substrat est précédé d'un traitement de surface du substrat, d'une sensibilisation et/ou d'une  
10 activation de la surface du substrat en contact avec le revêtement métallique.

Le procédé selon l'invention peut consister en outre à éliminer le " milieu de mise en oeuvre " après le dépôt du composé comprenant au moins un radical –SH. Par " milieu de mise en oeuvre " il faut ici comprendre de l'eau ou des solvants tel que l'éthanol par exemple.

Conformément à un mode de réalisation de l'invention, on dépose sur le revêtement métallique une couche constituée majoritairement du composé comprenant au moins un radical –SH.  
15

Plus précisément, le dépôt du composé comprenant au moins un radical –SH est réalisé grâce à une aspersion du composé comprenant au moins un  
20 radical –SH dispersé dans de l'eau.

Sans sortir du cadre de l'invention, le dépôt du composé comprenant au moins un radical –SH est réalisé par aspersion du composé comprenant au moins un radical –SH dilué dans un solvant organique tel que de l'éthanol.

Avantageusement, la concentration en composé comprenant au moins un  
25 radical –SH lors des aspersion est supérieure à  $10^{-4}$  mol/l.

Selon le cas d'application, le dépôt métallique en argent est réalisé par voie humide, sérigraphie, pulvérisation, électrolyse, projection ou bien sous vide.

L'invention peut s'appliquer à la fabrication d'objets réfléchissants tels que des miroirs. Notamment, l'invention est particulièrement adaptée à la protection  
30 d'un dépôt d'argent à partir d'une solution, procédé de dépôt souvent appelé « voie humide » ou « chimique », dans le but de réaliser un miroir. Généralement, la couche d'argent a une épaisseur allant de 60 à 100 nm.

Sans sortir du cadre de l'invention, la fabrication d'éléments tels que réseaux chauffants et/ou émaillés et/ou décoratifs, est visée par l'invention.

L'invention vise encore un système polymérique destiné à la fabrication d'objets à couche métallique.

D'autres caractéristiques, détails, avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre, faite à titre illustratif et nullement limitatif, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 montre des courbes de la quantité d'argent présente sur un substrat en fonction du temps.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'objet à couche métallique comprend au moins un substrat en verre recouvert sur l'une de ses faces d'au moins une couche à base d'étain et/ou d'une couche de palladium. Les quantités déposées sur le verre sont de l'ordre de  $2 \pm 0,5$  mg/m<sup>2</sup> pour l'étain et, pour la couche de palladium, d'au moins 0,1 mg/m<sup>2</sup>, généralement de 0,1 à 3 mg/m<sup>2</sup>, de préférence 0,1 à 2 mg/m<sup>2</sup>, par exemple 0,6 à 1,7 mg/m<sup>2</sup> ou par exemple 0,1 à 1 mg/m<sup>2</sup> pour le palladium. Un revêtement réfléchissant métallique en argent est déposé sur les dites couches.

Pour le cas, préféré, où une couche de palladium est appliquée, le revêtement en argent est déposé sur la couche de palladium laquelle est située entre le substrat et le revêtement en argent.

Pour le cas, également préféré où en plus de la couche de palladium une couche d'étain est appliquée, la couche de palladium est déposée sur ladite couche d'étain laquelle est donc située entre le substrat et la couche de palladium.

Une structure préférée de l'objet selon l'invention est donc : substrat en verre/couche d'étain/couche de palladium/revêtement en argent/couche comprenant le composé avec -SH.

La même structure mais avec en plus une couche de peinture (de préférence de type alkyde) sur la couche comprenant le composé avec -SH est également préférée.

Selon une particularité intéressante de l'invention, ce revêtement réfléchissant est recouvert extérieurement c'est-à-dire sur sa surface opposée à celle en contact avec le substrat, d'une couche comprenant le composé comprenant au moins un radical -SH.

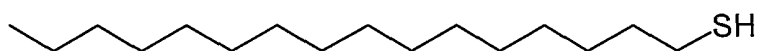
Le composé comprenant au moins un radical -SH peut être l'un des composés comprenant un groupe mercaptan cité dans le WO99/60187. Ce peut

5

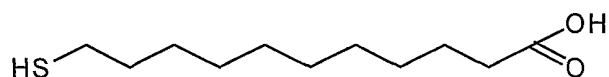
également être un composé de formule  $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n\text{-R}$  dans laquelle  $n$  va de 1 à 20, par exemple 11 ou 16 ou de 2 à 10. Le composé comprenant au moins un radical  $-\text{SH}$  peut ne pas comprendre de groupement  $=\text{NH}$ . Le composé comprenant au moins un radical  $-\text{SH}$  peut également ne pas comprendre de fonction acide carboxylique  $-\text{COOH}$ .

A titre d'exemple de composé comprenant au moins un radical  $-\text{SH}$ , on peut citer :

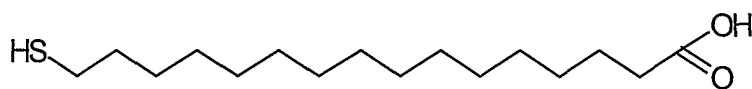
le n-hexamethylmercaptan de formule



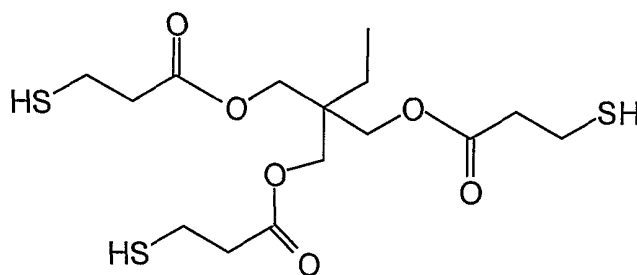
et que l'on peut appeler « nhm » dans le cadre de la présente demande ,  
le 11-mercaptoundecanoic acid de formule



et que l'on peut appeler « 11mua » dans le cadre de la présente demande ,  
le 16-mercaptohexadecanoic acid de formule



et que l'on peut appeler « 16mha » dans le cadre de la présente demande ,  
le trimethylolpropanetris(3-mercaptopropionate), également désigné par tt3m dans le cadre de la présente demande. Ce produit (tt3m) présente la structure suivante :



La structure particulière, en araignée du trimethylolpropanetris (3-mercaptopropionate) lui confère notamment des propriétés d'hydrophobie par un effet d'encombrement stérique associé à des interactions de Van der Waals entre les différents groupes hydrocarbonés, interactions suffisamment fortes pour former une véritable couche " barrière " aux éléments extérieurs.

Les fonctions thiol ou mercapto sont des fonctions ayant une grande affinité pour l'argent. Au contact de celui-ci l'hydrogène du groupement –SH est libéré et une liaison forte soufre-métal se crée. De plus ces fonctions ont aussi une grande réactivité avec la plupart des polymères. En conséquence, dans le cas du tt3m, la pluralité des groupements –SH présentés par la molécule permet à la fois une forte adhérence au métal comme l'argent et au système polymérique tel que les peintures pour miroir. La demanderesse a découvert que tout en protégeant la couche d'argent, la grande affinité du composé comprenant un radical –SH et notamment du tt3m, pouvait également avoir tendance à décoller et/ou corroder la couche d'argent, surtout en présence de lumière. Ce phénomène intervient notamment du fait de la porosité de la couche d'argent, notamment lorsqu'elle est obtenue par voie humide (à partir d'une solution). Pour inhiber ce phénomène, on préfère appliquer une couche de palladium avant le dépôt de l'argent, et on préfère que la couche d'argent soit le plus opaque possible, notamment présente une transmission inférieure à 20 % pour les longueurs d'ondes allant de 380 à 780 nm. On choisit également de préférence un dépôt d'argent présentant la plus forte adhérence possible à la matière sur laquelle il a été déposé. On inhibe également ce phénomène en recouvrant la couche comprenant le composé comprenant au moins un radical –SH par une couche de peinture, de préférence la plus opaque possible. La demanderesse a en effet découvert qu'une telle couche de peinture tempérait la tendance à la corrosion de la couche d'argent du fait de la présence du composé comprenant au moins un radical –SH.

La présence d'atome d'oxygène dans le composé comprenant au moins un radical –SH permet encore de renforcer l'adhérence des polymères.

Les fonctions thiols et les groupements ester du triméthylolpropanetriis (3-mercaptopropionate) ne présentent pas l'acidité parfois néfaste associée à d'autres fonctions telles que la fonction carboxylique et permettent d'obtenir ainsi une protection contre la corrosion durable tout en élargissant la gamme de compatibilité des produits associés.

La présente invention concerne également les molécules organiques à chaîne ramifiée présentant une ou plusieurs fonctions thiols. Les chaînes hydrocarbonées pourront comporter par exemple des atomes d'oxygène ou d'azote.

Ainsi les molécules choisies selon l'invention confèrent au métal à la fois des propriétés d'anticorrosion et d'adhérence. De plus ces molécules évitent la majeure partie des incompatibilités avec les revêtements environnants. Ainsi, la présence du composé comprenant au moins un radical –SH confère une forte protection à la couche d'argent, ladite protection durant très longtemps.

Notamment, le triméthylolpropanetri(3-mercaptopropionate) , présente avantageusement un coût faible et est liquide.

Les molécules choisies conformément à l'invention, qui peuvent faire partie d'un revêtement de la couche métallique permettent d'obtenir une barrière à ses agresseurs.

Si la molécule est présente sous forme de couche, celle-ci sera superficielle et, vu son principe de fonctionnement, elle sera de préférence monomoléculaire ; un revêtement organique sera alors appliqué sur la dite couche.

Un revêtement organique tel qu'une peinture peut ainsi être appliqué sur la couche comprenant le composé comprenant au moins un radical –SH, notamment à base de mercaptans.

La couche à base de composé comprenant au moins un radical –SH comme le triméthylolpropanetri(3-mercaptopropionate), peut être formée à partir du produit pur s'il est liquide ou dilué. Une dilution dans un solvant tel que l'éthanol représente une solution idéale car la couche ainsi formée est très homogène.

Cependant, pour des raisons de coût mais surtout de sécurité (l'éthanol est un produit dangereux à manipuler) on réalisera de préférence une émulsion dans l'eau. Notamment, le tt3m peut en effet être dispersé dans l'eau sous forme de fines gouttelettes par une agitation forcée. Dans ce cas une simple séparation par exemple par décantation peut permettre de recueillir et de recycler le produit.

Il n'est pas exclus d'employer le composé comprenant au moins un radical –SH comme par exemple le triméthylolpropanetri(3-mercaptopropionate), pur avec des moyens adaptés pour l'application.

Le nhm, liquide, peut être employé pur ou dilué dans un solvant comme par exemple l'éthanol. Le 11mua et le 16mha se présentent sous forme solide à l'état pur et doivent être dissous dans un solvant (par exemple l'éthanol) avant emploi.

Sans sortir du cadre de l'invention il est envisageable d'incorporer le composé comprenant au moins un radical -SH et notamment le triméthylolpropanetris(3-mercaptopropionate), dans un système polymérique servant de revêtement pour le métal.

- 5        Quels que soient les modes de réalisation envisagés, des concentrations supérieures à  $10^{-4}$  mol/l sont nécessaires pour obtenir une bonne adhérence et une bonne protection, tel qu'évoqué plus haut.

Concernant plus particulièrement la fonction protection, des tests ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- 10        Tout d'abord, des tests de dissolution de l'argent dans une solution saline cuprochlorhydrique (40g de NaCl + 4g de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  + 4ml d'HCl dans 1l d'eau) ont conduit aux résultats comparatifs suivants :

	Rapport de protection
① Une couche d'argent, non traitée	1
② Une couche d'argent revêtue par deux couches étain et silane	2
③ Une couche d'argent traitée par une solution de triméthylolpropanetris(3-mercaptopropionate) de concentration $10^{-2}$ à $10^{-3}$ mol/l	100

- 15        Le rapport de protection est défini par le temps pendant lequel la couche d'argent résiste à la corrosion en bain salin cuprochloridrique. Ainsi, la couche d'argent traitée par une solution de chlorure d'étain ②, rincée et revêtue de silane résiste deux fois plus à la dissolution qu'une couche non traitée.

- 20        L'efficacité surprenante de la molécule choisie selon l'invention est ici bien représentée par une tenue à la corrosion de l'argent traité par le triméthylolpropanetris(3-mercaptopropionate) 100 fois plus importante que l'argent non traité et 50 fois plus que l'argent traité par étain et silane.

- 25        Par ailleurs, le même type de test a été effectué sur les produits ① ② ③ définis dans le tableau ci-dessus avec un suivi de la dégradation de l'argent au cours du temps par mesure de transmission lumineuse. L'appareil utilisé est un Lambda 9 de Perkin Elmer et mesure un pourcentage de transmission lumineuse par rapport à une ligne de base effectuée ici avec un verre sombre.

Les résultats apparaissent sur la figure 1 qui montre, trois courbes A, B, C obtenues respectivement avec les produits ① ② ③ et dans les conditions opératoires définies ci-dessus.

Ces courbes donnent la quantité d'argent (en  $\text{mg}/\text{m}^2$ ) en fonction du temps  
5 (en minute).

Il ressort clairement que

- Sans protection aucune, courbe A, tout l'argent disparaît en moins de 15 minutes.

- Avec une protection classique, courbe B, Ag/Sn/Silane, environ la moitié  
10 de l'argent disparaît dans les 15 premières minutes du test, puis la perte d'argent est moins importante. Au bout de 30 minutes, il ne reste que 20 % de l'argent déposé à l'origine.

- Enfin avec la protection envisagée selon l'invention, courbe C, la quantité d'argent reste quasi constante tout au long de l'essai.

15 Cet avantage est donc net, incontestable vis-à-vis de l'art antérieur.

Un essai additionnel a été réalisé, qui a confirmé l'effet protecteur apporté par l'invention.

Des échantillons de miroir avec respectivement le traitement étain/silane et le traitement au triméthylolpropanetri(3-mercaptopropionate) sur la couche  
20 d'argent avant la peinture ont été placés en test de vieillissement Brouillard Salin Cuproacétique (BSC ou CASS-test). Les conditions opératoires sont données dans les normes EN1036 et ISO9227.

La tenue à la corrosion des miroirs est évaluée dans ces tests par les profondeurs d'attaque de bords et par les piqûres et voile de corrosion pleine  
25 face. Le cycle standard en BSC est de 120 heures.

La quantité d'argent déposée est de l'ordre de  $750\text{mg}/\text{m}^2$  et l'épaisseur totale des peintures d'environ  $45\mu\text{m}$ . Après 4 cycles de BSC soit 480h, le miroir traité étain/silane présente une attaque pleine face sous forme de voile marron prononcé. Le miroir traité selon l'invention est quant à lui toujours très  
30 réfléchissant. Il se démarque bien du précédent par une augmentation de la protection contre la corrosion.

Un avantage supplémentaire de l'invention est qu'elle ne présente pas les risques acide + oxydant qu'on peut trouver avec les traitements étain + silane lorsque par exemple le rinçage de l'étain n'est pas suffisant. L'argent est en effet fortement

attaqué en milieu acide et oxydant, or le chlorure d'étain utilisé pour sa protection est acide et le silane présente un caractère oxydant ce qui provoque non plus la protection mais la dégradation du métal si on ne prend pas la précaution de rincer voir sécher l'étain avant le dépôt de silane. Le caractère neutre de l'invention  
5 élimine ce risque, en plus de son haut pouvoir protecteur.

Un autre avantage de l'invention est lié à son affinité avec les polymères. Les peintures pour miroir sont polymérisées dans des fours de cuisson à des pics de températures proches de 170°C. Le degré de polymérisation est directement proportionnel à la dureté du film et à sa résistance aux solvants. La forte affinité  
10 des molécules utilisées selon l'invention avec les peintures permet d'obtenir un très bon degré de polymérisation ajouté à une adhérence spectaculaire. Ainsi, les films obtenus sont plus résistants aux agressions à la fois mécanique et chimique. La peinture utilisée peut être du type alkyde, acrylique, époxyde, époxy-ester, polyester. De préférence, on utilise une peinture du type alkyde. De préférence, la  
15 peinture de type alkyde présente un pH lors de son application allant de 6,5 à 10. Généralement, la peinture est appliquée entre 30 et 80 °C, par exemple environ 50°C. La peinture est ensuite polymérisée, généralement par un traitement thermique entre 120 et 200 °C. De préférence, la peinture est le plus opaque possible, et notamment présente une transmission inférieure à 20 % pour les  
20 longueurs d'ondes allant de 380 à 780 nm.

Dans le mode de réalisation de l'invention selon lequel une couche à base de composé comprenant au moins un radical -SH est interposée entre le revêtement métallique et un revêtement organique (tel qu'une couche de peinture), les différentes étapes de fabrication sont les suivantes :

- 25
- Lavage et avivage du substrat (par exemple en verre) à l'aide respectivement de détergent et d'oxyde de cerium, rinçage
  - Sensibilisation au chlorure d'étain, rinçage
  - Activation au PdCl<sub>2</sub>, rinçage
  - Argenture par réduction chimique d'une solution contenant le sel  
30 d'argent, rinçage
  - Application du composé comprenant au moins un radical -SH
  - Séchage par soufflerie
  - Préchauffage
  - Application d'au moins une couche de peinture et

- cuisson

De façon plus précise et à titre illustratif, l'application du composé comprenant au moins un radical –SH peut être réalisée par pulvérisation à l'aide d'une rampe de 15 buses à jet plat avec un débit total de 1,7 l/min. La solution pulvérisée est constituée d'une quantité de composé comprenant au moins un radical –SH supérieure à  $10^{-4}$  mol/l et préférentiellement proche de  $10^{-2}$  mol/l dans de l'eau déminéralisée. Un mélange forcé est réalisé par agitation mécanique de la solution avant pompage pour la pulvérisation, celui-ci étant nécessaire à l'homogénéité du dépôt.

Des tests réalisés par incorporation de  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  mol/l de composé comprenant au moins un radical –SH (et plus particulièrement le triméthylolpropanetri(3-mercaptopropionate) ) dans des peintures alkydes directement déposées sur la couche d'argent rincée, séchée et préchauffée montrent une tenue au noircissement pleine face en BSC bien meilleure que l'utilisation de la peinture sans ajout de composé comprenant au moins un radical –SH.

On a pu ainsi établir le tableau comparatif suivant :

	Attaque pleine face en BSC
Peinture alkyde	Corrosion marron prononcée
Peinture alkyde + $10^{-3}$ mol/l de triméthylolpropanetri(3-mercaptopropionate)	Quelques tâches marron
Peinture alkyde + $10^{-2}$ mol/l de triméthylolpropanetri(3-mercaptopropionate)	Peu ou pas de défaut

Une autre application possible de l'invention concerne les réseaux chauffants.

Dans ce cas, l'utilisation d'un composé comprenant au moins un radical –SH est appliquée à des dépôts de pâte d'argent sérigraphiés sur verre et trempés aux alentours de  $650^{\circ}\text{C}$ . Deux pâtes d'argent (avec et sans plomb) ont été testées avec et sans traitement au triméthylolpropanetri(3-mercaptopropionate) par exposition aux vapeurs d'acide sulfurique pendant 4 heures. Les résultats sont les suivants :

	$\Delta E^*$	$\Delta R/R$
Pâte d'argent avec plomb	41	22%
Pâte d'argent avec plomb + triméthylolpropanetris(3-mercaptopropionate)	13	0,7%
	$\Delta E^*$	$\Delta R/R$
Pâte d'argent sans plomb	16,5	1,6%
Pâte d'argent sans plomb + triméthylolpropanetris(3-mercaptopropionate)	7	0,7%

$\Delta E^*$  est un paramètre lié au changement de couleur du dépôt.

Sans le traitement selon l'invention, les valeurs de  $\Delta E^*$  sont importantes ce qui signifie qu'il existe une variation importante de la couleur du dépôt pendant le test : respectivement  $\Delta E^* = 41$  et 16,5 pour les pâtes d'argent avec et sans plomb. Plus précisément, le réseau chauffant non traité qui était couleur argent au départ, prend une couleur violacée.

Avantageusement, le réseau chauffant traité selon l'invention change peu de couleur puisque les valeurs de  $\Delta E^*$  sont faibles, en tout cas comparativement beaucoup plus faibles que celles obtenues sans l'invention.

Par ailleurs, concernant la variation de la résistance électrique des dépôts de pâtes d'argent, le ratio  $\Delta R/R$  passe de 22 % pour les pâtes d'argent avec plomb mais non traitées à 0,7 % selon l'invention :

pour les pâtes d'argent sans plomb, le ratio selon l'art antérieur est de 1,6 tandis qu'il n'est que de 0,7 % selon l'invention.

On voit ainsi un gain net, très favorable selon l'invention.

**REVENDEICATIONS**

1. Objet comprenant un substrat en verre et un revêtement en argent, caractérisé en ce que le revêtement en argent est associé à un composé comprenant au moins un radical –SH.
- 5 2. Objet selon la revendication précédente caractérisé en ce que le revêtement en argent est déposé sur une couche de palladium situé entre le substrat et le revêtement en argent.
3. Objet selon la revendication précédente caractérisé en ce que la couche de palladium a une épaisseur d'au moins 0,1 mg/m<sup>2</sup>.
- 10 4. Objet selon la revendication précédente caractérisé en ce que la couche de palladium a une épaisseur allant de 0,1 à 3 mg/m<sup>2</sup>.
5. Objet selon la revendication précédente caractérisé en ce que la couche de palladium a une épaisseur allant de 0,1 à 2 mg/m<sup>2</sup>.
- 15 6. Objet selon l'une des revendications 2 à 5 caractérisé en ce que la couche de palladium est déposée sur une couche d'étain située entre le substrat et la couche de palladium.
7. Objet selon la revendication précédente caractérisé en ce que la couche d'étain a une épaisseur de  $2 \pm 0,5$  mg/m<sup>2</sup>.
8. Objet selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé comprenant au moins un radical –SH ne comprend pas de groupement =NH.
- 20 9. Objet selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé comprenant au moins un radical –SH ne comprend pas de fonction acide carboxylique –COOH.
- 25 10. Objet selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé comprenant au moins un radical –SH est le triméthylolpropanetris(3-mercaptopropionate).
11. Objet selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le revêtement d'argent est recouvert d'une couche comprenant le
- 30 12. Objet selon la revendication précédente caractérisé en ce que la couche comprenant le composé comprenant au moins un radical –SH, est constituée majoritairement dudit composé.

13. Objet selon la revendication 11 caractérisé en ce que la couche comprenant le composé comprenant au moins un radical –SH est constituée de composé comprenant au moins un radical –SH incorporé dans un système polymérique.
- 5 14. Objet selon l'une des revendications 11 à 13 caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins une couche de peinture déposée sur la couche comprenant le composé comprenant au moins un radical –SH .
15. Objet selon la revendication précédente caractérisé en ce que la peinture est du type alkyde.
- 10 16. Objet selon l'une des revendications 14 ou 15 caractérisé en ce que la peinture est opaque.
17. Objet selon la revendication précédente caractérisé en ce que la peinture présente une transmission inférieure à 20 % pour les longueurs d'ondes allant de 380 à 780 nm.
- 15 18. Objet selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement en argent est opaque.
19. Objet selon la revendication précédente caractérisé en ce que le revêtement en argent présente une transmission inférieure à 20 % pour les longueurs d'ondes allant de 380 à 780 nm.
- 20 20. Objet selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement en argent est réalisé à partir d'une solution.
21. Objet selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement en argent a une épaisseur allant de 60 à 100 nm.
22. Objet selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est un miroir.
- 25 23. Procédé de fabrication d'un objet de l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le dépôt du revêtement en argent est réalisé à partir d'une solution.
24. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le dépôt de composé comprenant au moins un radical –SH est réalisé grâce à une aspersion dudit composé dispersé dans de l'eau.
- 30 25. Procédé selon la revendication 23 caractérisé en ce que le dépôt de composé comprenant au moins un radical –SH est réalisé par aspersion dudit composé dilué dans un solvant organique tel que de l'éthanol.

26. Procédé selon l'une des revendications 24 ou 25 caractérisé en ce que la concentration en composé lors des aspersion est supérieure à  $10^{-4}$  mol/l.
- 5 27. Application du procédé de l'une des revendications 23 à 26 à la fabrication d'objets réfléchissants tels que des miroirs.
28. Application du procédé de l'une des revendications 23 à 26 à la fabrication de réseaux chauffants, et/ou émaillés et/ou décoratifs.
- 10 29. Système polymérique destiné à la fabrication d'objets selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce qu'il contient du triméthylolpropanetri(3-mercaptopropionate).

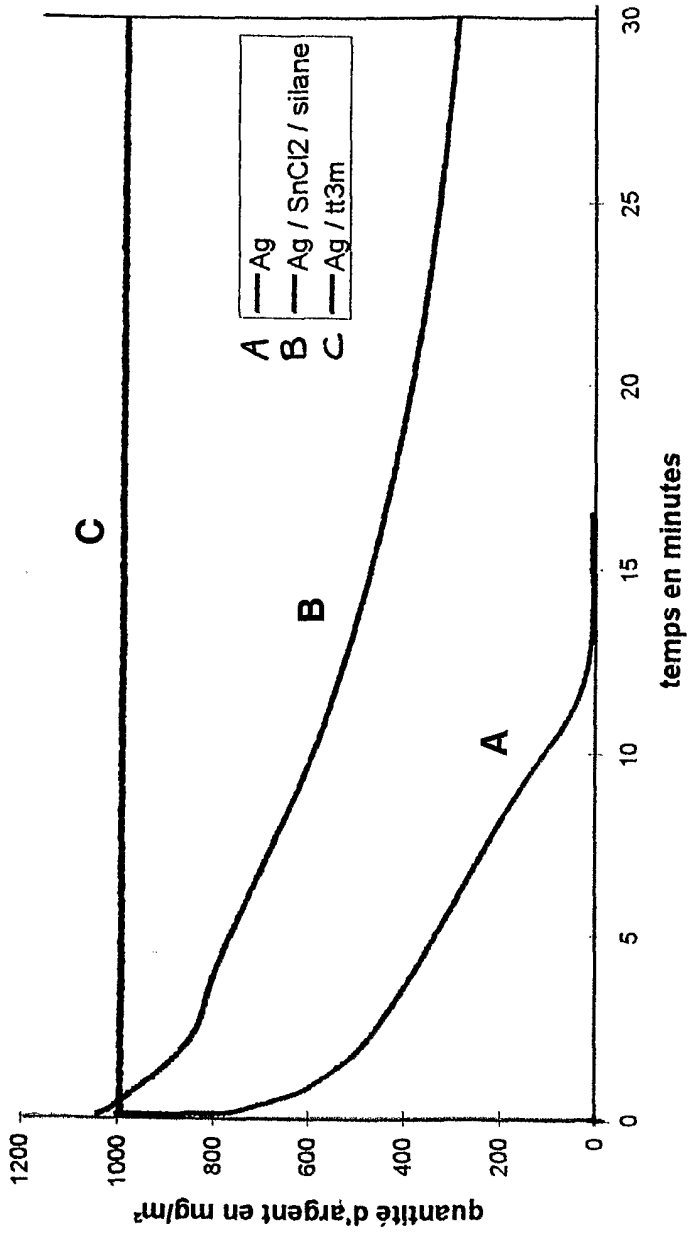


Fig 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 01/03562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C03C17/38 C03C17/00 C03C17/36

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)  
IPC 7 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)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 487 792 A (KING DAVID E ET AL) 30 January 1996 (1996-01-30) cited in the application  abstract column 3, line 19 - line 48 column 4, line 42 - line 55 column 5, line 5 - line 21 column 6, line 43 - line 54	1,8,11, 12,14, 18-23, 25-27
X	GB 1 057 871 A (JOHN MATHEWS & CO LTD) 8 February 1967 (1967-02-08) page 2, left-hand column, line 27 -right-hand column, line 69 page 3, left-hand column; example II  --- -/--	1,9,11, 18-22

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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

Date of mailing of the international search report

25 February 2002

05/03/2002

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

Grenette, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 II International Application No  
 PCT/FR 01/03562

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 649 373 A (DAHMS WOLFGANG) 14 March 1972 (1972-03-14) the whole document ---	1,9,11, 12,18-20
X	WO 99 60187 A (DACRAL SA) 25 November 1999 (1999-11-25) abstract page 1, line 11 - line 13 page 2, line 19 - line 21 page 2, line 24 - line 28 page 26, line 9 -page 27, line 3 page 30, line 5 - line 21 ---	1,8-12
X	EP 0 372 405 A (PPG INDUSTRIES INC) 13 June 1990 (1990-06-13) abstract example A ---	1,9, 18-22
A	EP 0 156 493 A (ROHM & HAAS) 2 October 1985 (1985-10-02) abstract page 3, line 10 - line 13 page 4, line 19 - line 22 page 5, line 16 - line 26 table III ---	1-29
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199036 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1990-271598 XP002171284 "adhering metal with metal or plastics" & JP 02 191691 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK), 27 July 1990 (1990-07-27) abstract -----	1-18

Follow up of Box I.2

Claim no.: 29

Claim 29 of the present application concerns a very wide variety of compounds. However, no support basis as defined by PCT Article 6 and/or disclosure as defined by PCT Article 5 can be found concerning the invention of a novel polymer and its synthesis. A support basis or a disclosure can only be found for the use of a compound having a radical -SH in the method for coating a glass substrate comprising a silver coating and products obtained by said method. Consequently, the search was limited to those parts of the claims which are supported and disclosed, that is the products/methods described in Claims 1 to 28.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no search report has been established need not be the subject of a preliminary examination report (PCT Rule 66.1(e)). The applicant is advised that the EPO policy when acting as International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR 01/03562

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5487792	A	30-01-1996	NONE	
GB 1057871	A	08-02-1967	NONE	
US 3649373	A	14-03-1972	NONE	
WO 9960187	A	25-11-1999	CN 1272143 T WO 9960187 A1 WO 9960185 A1 TW 387926 B	01-11-2000 25-11-1999 25-11-1999 21-04-2000
EP 0372405	A	13-06-1990	US 5008153 A AU 609339 B2 AU 4465389 A CA 2004429 A1 EP 0372405 A2 JP 2229740 A	16-04-1991 26-04-1991 19-07-1990 08-06-1990 13-06-1990 12-09-1990
EP 0156493	A	02-10-1985	US 4698385 A AU 3902385 A BR 8500671 A EP 0156493 A1 JP 60195165 A	06-10-1987 05-09-1985 01-10-1985 02-10-1985 03-10-1985
JP 2191691	A	27-07-1990	JP 1681595 C JP 3049950 B	31-07-1992 31-07-1991

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No  
PCI/FR 01/03562

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C03C17/38 C03C17/00 C03C17/36

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)  
CIB 7 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 réalisable, termes de recherche utilisés)  
WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 487 792 A (KING DAVID E ET AL) 30 janvier 1996 (1996-01-30) cité dans la demande  abrégé colonne 3, ligne 19 - ligne 48 colonne 4, ligne 42 - ligne 55 colonne 5, ligne 5 - ligne 21 colonne 6, ligne 43 - ligne 54 ---	1,8,11, 12,14, 18-23, 25-27
X	GB 1 057 871 A (JOHN MATHEWS & CO LTD) 8 février 1967 (1967-02-08) page 2, colonne de gauche, ligne 27 -colonne de droite, ligne 69 page 3, colonne de gauche; exemple II --- -/--	1,9,11, 18-22

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

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
- \*Z\* 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

25 février 2002

05/03/2002

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  
  
Grenette, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No  
PCT/FR 01/03562

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 649 373 A (DAHMS WOLFGANG) 14 mars 1972 (1972-03-14) le document en entier ----	1,9,11, 12,18-20
X	WO 99 60187 A (DACRAL SA) 25 novembre 1999 (1999-11-25) abrégé page 1, ligne 11 - ligne 13 page 2, ligne 19 - ligne 21 page 2, ligne 24 - ligne 28 page 26, ligne 9 -page 27, ligne 3 page 30, ligne 5 - ligne 21 ----	1,8-12
X	EP 0 372 405 A (PPG INDUSTRIES INC) 13 juin 1990 (1990-06-13) abrégé exemple A ----	1,9, 18-22
A	EP 0 156 493 A (ROHM & HAAS) 2 octobre 1985 (1985-10-02) abrégé page 3, ligne 10 - ligne 13 page 4, ligne 19 - ligne 22 page 5, ligne 16 - ligne 26 tableau III ----	1-29
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199036 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1990-271598 XP002171284 "adhering metal with metal or plastics" & JP 02 191691 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK), 27 juillet 1990 (1990-07-27) abrégé -----	1-18

## SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre I.2

Revendications nos.: 29

La revendication 29 présente a trait à une très grande variété de composés. Aucun fondement au sens de L'Article 6 PCT et/ou un exposé au sens de l'Article 5 PCT ne peut cependant être trouvé concernant l'invention d'un nouveau polymère et sa synthèse. Un fondement ou un exposé ne peut être trouvé que pour l'utilisation d'un composé ayant un radical -SH dans un procédé de revêtement d'un substrat en verre comprenant une couche d'argent et les produits obtenus par ce procédé. Par conséquent, la recherche a été limitée aux parties des revendications qui présentent un fondement et un exposé, c'est à die aux produits/procédés décrits dans les revendications 1 à 28.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

ernationale No  
PCT/FR 01/03562

Document brevet cité au rapport de recherche	A	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5487792	A	30-01-1996	AUCUN	
GB 1057871	A	08-02-1967	AUCUN	
US 3649373	A	14-03-1972	AUCUN	
WO 9960187	A	25-11-1999	CN 1272143 T WO 9960187 A1 WO 9960185 A1 TW 387926 B	01-11-2000 25-11-1999 25-11-1999 21-04-2000
EP 0372405	A	13-06-1990	US 5008153 A AU 609339 B2 AU 4465389 A CA 2004429 A1 EP 0372405 A2 JP 2229740 A	16-04-1991 26-04-1991 19-07-1990 08-06-1990 13-06-1990 12-09-1990
EP 0156493	A	02-10-1985	US 4698385 A AU 3902385 A BR 8500671 A EP 0156493 A1 JP 60195165 A	06-10-1987 05-09-1985 01-10-1985 02-10-1985 03-10-1985
JP 2191691	A	27-07-1990	JP 1681595 C JP 3049950 B	31-07-1992 31-07-1991