

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①① N° de publication :

**3 078 653**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

**18 52033**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **B 32 B 15/00** (2018.01), **B 32 B 17/06**, **C 03 C 4/08**,  
17/36

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②② Date de dépôt : 08.03.18.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 13.09.19 Bulletin 19/37.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE —  
FR.

⑦② Inventeur(s) : ONGARELLO TOMMASO et BEUTIER  
JULIEN.

⑦③ Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE.

⑦④ Mandataire(s) : SAINT-GOBAIN RECHERCHE.

⑤④ **MATERIAU MUNI D'UN EMPILEMENT A PROPRIETES THERMIQUES.**

⑤⑦ L'invention concerne un matériau comprenant un  
substrat transparent revêtu d'un empilement de couches  
minces comportant une alternance de trois couches métal-  
liques fonctionnelles à base d'argent. Ce matériau permet  
l'obtention de vitrage multiple présentant :

- de bonnes performances thermiques, notamment une  
sélectivité supérieure à 2,
- d'une excellente neutralité en couleur et
- d'une faible sensibilité optique.

FR 3 078 653 - A1



## MATERIAU MUNI D'UN EMPILEMENT A PROPRIETES THERMIQUES

L'invention concerne un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comprenant plusieurs couches fonctionnelles pouvant agir sur le rayonnement solaire et/ou le rayonnement infrarouge. L'invention concerne également les vitrages comprenant ces matériaux ainsi que l'utilisation de tels matériaux pour fabriquer des vitrages d'isolation thermique et/ou de protection solaire.

Ces vitrages peuvent être destinés aussi bien à équiper les bâtiments que les véhicules, en vue notamment de diminuer l'effort de climatisation et/ou d'empêcher une surchauffe excessive, vitrages dits « de contrôle solaire » et/ou diminuer la quantité d'énergie dissipée vers l'extérieur, vitrages dits « bas émissifs » entraînée par l'importance toujours croissante des surfaces vitrées dans les bâtiments et les habitacles de véhicules.

Un des objectifs de l'invention est de développer un matériau à la fois « bas émissif » et « contrôle solaire ». A cette fin, le matériau ou le vitrage doit être sélectif.

La sélectivité « S », correspond au rapport de la transmission lumineuse  $TL_{vis}$  dans le visible du vitrage sur le facteur solaire FS du vitrage ( $S = TL_{vis} / FS$ ). Le facteur solaire « FS ou g » correspond au rapport en % entre l'énergie totale entrant dans le local à travers le vitrage et l'énergie solaire incidente.

Des vitrages sélectifs connus comprennent des substrats transparents revêtus d'un empilement de couches minces comprenant trois couches fonctionnelles métalliques, chacune disposée entre deux revêtements diélectriques. De tels vitrages permettent d'améliorer la protection solaire tout en conservant une transmission lumineuse élevée. Ces empilements sont généralement obtenus par une succession de dépôts effectués par pulvérisation cathodique éventuellement assistée par champ magnétique.

Ces vitrages sont qualifiés de sélectifs car ils permettent :

- de diminuer la quantité d'énergie solaire pénétrant à l'intérieur des bâtiments en présentant un faible facteur solaire (FS ou g),
- de garantir une transmission lumineuse élevée.

Un autre objectif de l'invention est d'obtenir une esthétique exceptionnellement neutre en réflexion extérieure, intérieure et en transmission. Traditionnellement, les empilements connus visent des couleurs en réflexion extérieure dans la gamme des bleus ou bleus-verts.

Des « couleurs dans le bleu-vert », correspondent à des valeurs négatives pour  $a^*$  et  $b^*$  dans le système de mesure de couleur  $L^*a^*b^*$ .  $a^*$  est compris entre -10,0 et

0,0, de préférence entre -5,0 et 0,0 et  $b^*$  est compris entre -10,0 et 0,0, de préférence entre -5,0 et 0,0.

Selon l'invention des teintes neutres en réflexion extérieure, en réflexion intérieure ou en transmission sont définies par :

- 5 - des valeurs de  $a^*$  comprise, par ordre de préférence croissant, entre -5 et +5, entre -4 et +4, entre -3 et +3, entre -2 et +2, entre -1 et +1,
- des valeurs de  $b^*$  comprise, par ordre de préférence croissant, entre -5 et +5, entre -4 et +4, entre -3 et +3, entre -2 et +2, entre -1 et +1.

10 Les empilements comprenant trois couches fonctionnelles métalliques sont des empilements complexes. Ils comprennent des nombreuses couches de différentes natures et épaisseurs déposées par pulvérisation cathodique sur des substrats de grande taille.

Ces substrats de grande taille sont notamment des substrats de verre plats fabriqués sous la forme d'un ruban continu, par exemple un ruban continu de verre flotté ou de verre coulé. Ces substrats de verre dits « PLF » (Plateaux de verre Large Format) sont obtenus directement par découpe transversale dans le ruban de verre. Ces substrats de verre ont donc au moins une dimension, en général la largeur, correspondant à la largeur du ruban de verre dont ils sont issus. L'autre dimension, en général la longueur, correspond à la longueur de ruban découpé. Les substrats de verres dits « PLF » ont typiquement des dimensions de 3,21 m par environ 6 m.

Lors du dépôt par pulvérisation cathodique, notamment sur ces larges substrats, on observe parfois pour certaines couches de l'empilement des variations d'épaisseur perpendiculairement à la direction de défilement des substrats (uniformité transversale). Ces variations peuvent atteindre 5 à 10 % de l'épaisseur voulue.

25 De plus, les mêmes empilements sont parfois fabriqués sur deux sites de production différents. Pour cela, on essaye d'adapter au mieux les paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique afin d'obtenir des empilements équivalents. Toutefois, l'ajustement de ces paramètres peut conduire également pour certaines couches de l'empilement, selon le site de production, à des variations d'épaisseur pouvant atteindre 5 à 10 % de l'épaisseur.

30 Or, les caractéristiques colorimétriques des empilements connus comprenant trois couches fonctionnelles métalliques sont sensibles à des variations d'épaisseur de cet ordre (quelque nanomètre).

L'invention a pour objectif de proposer un matériau présentant une faible sensibilité optique en réflexion extérieure. On entend par « faible sensibilité optique », une faible variation de la couleur en réflexion extérieure pour une variation des épaisseurs des couches composant l'empilement de l'ordre de 5 %.

Toutes les caractéristiques lumineuses décrites sont obtenues selon les principes et méthodes de la norme européenne EN 410 se rapportant à la détermination des caractéristiques lumineuses et solaires des vitrages utilisés dans le verre pour la construction.

5       Sauf indication contraire, les propriétés colorimétriques telles les valeurs  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  et toutes les valeurs et gammes de valeurs des caractéristiques optiques et thermiques telles que la sélectivité, la réflexion lumineuse extérieure ou intérieure, la transmission lumineuse et sont calculées avec :

- des matériaux comprenant un substrat revêtu d'un empilement montés dans un  
10       double vitrage,
- le double vitrage a une configuration : 6-16(Ar-90%)-4, c'est-à-dire une configuration constituée d'un matériau comprenant un substrat de type verre sodo-calcique ordinaire de 6 mm éventuellement revêtu d'un empilement et d'un autre substrat de verre de type verre sodo-calcique de 4 mm (non-revêtu), les deux substrats sont  
15       séparés par une lame de gaz intercalaire à 90 % d'argon et 10 % d'air d'une épaisseur de 16 mm,
- l'empilement est positionné en face 2.

La sensibilité optique  $\Delta C$  en réflexion extérieure d'une couche suite à une variation d'épaisseur de 5% est définie de la façon suivante :

- 20       - On considère un empilement I de i couches chacune d'épaisseur géométrique  $e_i$ .
- On détermine pour cet empilement les valeurs colorimétriques  $a^*$  et  $b^*$  en réflexion extérieure.
- Puis, on augmente de 5% l'épaisseur de la couche i de façon à former la couche (i+5%) d'épaisseur  $e(i+5\%)$ . Par exemple, pour une couche i d'épaisseur  
25       géométrique  $e_i$  de 20 nm, l'épaisseur  $e(i+5\%)$  est de 21 nm.
- On détermine pour l'empilement I comprenant à la place de la couche i la couche (i+5%), les valeurs colorimétriques  $a^*(i+5\%)$  et  $b^*(i+5\%)$  en réflexion extérieure.
- On calcule la sensibilité optique.

La sensibilité optique ( $\Delta C_i$ ) d'une couche i est définie par l'équation suivante :

30       
$$\Delta C_i(\text{couche } i) = \sqrt{(\Delta a5\%)^2 + (\Delta b5\%)^2}$$

avec  $\Delta a5\% = |a^*(i) - a^*(i+5\%)|$  et  $\Delta b5\% = |b^*(i) - b^*(i+5\%)|$

$a^*(i)$  et  $b^*(i)$  correspondant aux valeurs  $a^*$  et  $b^*$  en réflexion extérieure du matériau monté en double vitrage avec l'empilement comprenant la couche i d'épaisseur  $e_i$  monté en face 2,

35        $a^*(i+5\%)$  et  $b^*(i+5\%)$  correspondant aux valeurs  $a^*$  et  $b^*$  en réflexion extérieure du matériau monté en double vitrage avec l'empilement comprenant la couche (i+5%) d'épaisseur  $e(i+5\%)$  monté en face 2.

La sensibilité optique est mesurée à environ  $2^\circ$ , c'est à dire avec des valeurs  $a^*$  et  $b^*$  mesurées perpendiculairement au vitrage.

Selon l'invention, une faible sensibilité optique  $\Delta Ci$  en réflexion extérieure d'une couche  $i$  se traduit par une valeur  $\Delta Ci$  inférieure à 5, de préférence inférieure à 4, et mieux inférieure à 3.

Selon l'invention, l'empilement comprenant  $i$  couches présente une faible sensibilité optique en réflexion extérieure. Cela se traduit par des valeurs  $\Delta Ci$  inférieures à 5, de préférence inférieures à 4, et mieux inférieures à 3, pour toutes les  $i$  couches composant l'empilement présentant une épaisseur supérieure à égale à 10 nm, de préférence pour toutes les  $i$  couches composant l'empilement.

Parmi les couches de l'empilement, celles qui sont le plus susceptibles de générer de valeurs de  $\Delta Ci$  élevées sont les couches les plus épaisses dans la gamme 10 à 100 nm, notamment les couches de 50 à 80 nm.

Selon la composition de l'empilement et les épaisseurs des couches, la sensibilité optique de certaines couches atteint des valeurs trop élevées qui rend difficile :

- une production homogène avec une qualité constante sur la largeur du PLF,
- la production d'empilement équivalent sur différents sites de production.

Un empilement présentant une faible sensibilité optique est facilement ajustable et permet d'améliorer la qualité de la production. Au contraire, lorsque la sensibilité optique de l'empilement atteint des valeurs trop élevée, on considère impossible une production homogène avec une qualité constante sur la largeur du substrat notamment en cas de substrat PLF.

La complexité des empilements comprenant trois couches fonctionnelles rend difficile l'obtention conjointe :

- de bonnes performances thermiques, notamment une sélectivité supérieure à 2,
- d'une excellente neutralité en couleur et
- d'une faible sensibilité optique.

Le but de l'invention est donc de pallier ces inconvénients en mettant au point un substrat comprenant un empilement comportant au moins trois couches d'argent qui présente une haute sélectivité, c'est-à-dire un rapport TL/g le plus élevé possible pour une valeur de TL donnée, tout en garantissant une excellente neutralité et une faible sensibilité optique.

Le demandeur a découvert de manière surprenante qu'en combinant l'utilisation de trois couches d'argent d'épaisseur croissante et le choix d'épaisseurs optiques particulières pour les deux revêtements diélectriques les plus proches du substrat, on obtient un matériau, qui monté en double vitrage, présente une sélectivité élevée, une excellente neutralité en couleur mais surtout une faible sensibilité optique.

Ce matériau comprend un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comportant successivement à partir du substrat une alternance de trois couches métalliques fonctionnelles à base d'argent dénommées en partant du substrat première, deuxième et troisième couches fonctionnelles, les épaisseurs des couches métalliques fonctionnelles en partant du substrat augmentent en fonction de l'éloignement du substrat, et de quatre revêtements diélectriques dénommés en partant du substrat M1, M2, M3 et M4 qui ont chacun une épaisseur optique  $Eo1$ ,  $Eo2$ ,  $Eo3$  et  $Eo4$ , chaque revêtement diélectrique comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques, chaque couche métallique peut être déposée au-dessus ou en-dessous d'une couche de blocage, caractérisé en ce que :

- le rapport de l'épaisseur de la deuxième couche métallique fonctionnelle sur l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle  $Ag2/Ag1$  est supérieur ou égal à 1,05,
- le rapport de l'épaisseur de la troisième couche métallique fonctionnelle sur l'épaisseur de la deuxième couche métallique fonctionnelle  $Ag3/Ag2$  est supérieur ou égal à 1,05,
- les revêtements diélectriques M1 et M2 ont une épaisseur optique comprise entre 50 et 140 nm, le rapport des épaisseurs optiques de M1/M2 est compris entre 0,80 et 1,20 en incluant ces valeurs,
- les couches de blocage ont toutes une épaisseur de 0 à 2 nm, de préférence 0 à 1 nm.

Les revêtements diélectriques M1 et M2 ont, par ordre de préférence croissant, une épaisseur optique comprise de 60 à 135 nm, de 70 à 130 nm, de 80 à 130 nm.

Le choix d'un quatrième revêtement diélectrique M4 de faible épaisseur optique concourt également l'obtention des propriétés avantageuses de l'invention. L'épaisseur optique du quatrième revêtement diélectrique M4 est avantageusement inférieure à celle du premier revêtement diélectrique M1.

Le rapport des épaisseurs optiques de M4/M1 est, par ordre de préférence croissant, inférieur ou égal à 0,95, inférieur ou égal à 0,90, inférieur à 0,85.

L'épaisseur optique du quatrième revêtement diélectrique M4 est, par ordre de préférence croissant, comprise de 50 à 120 nm, de 60 à 100 nm, de 70 à 90 nm.

Le matériau selon l'invention une fois monté dans un double vitrage, avec l'empilement positionné en face 2, permet d'obtenir :

- une sélectivité élevée, notamment supérieure à 1,8, voire supérieure à 2, et/ou

- une réflexion lumineuse intérieure et extérieure inférieures à 20 %, de préférence comprise entre 10 et 20 %, et/ou
  - une transmission lumineuse comprise entre 40 et 70 %, entre 45 et 60 %, ou entre 50 et 60 %, et/ou
- 5    - un facteur solaire de 20 à 30% et/ou
- un facteur solaire par ordre de préférence croissant, inférieur à 30 %, 29 %, 28 %.

Le matériau selon l'invention une fois monté dans un double vitrage, avec l'empilement positionné en face 2, permet d'obtenir un double vitrage présentant :

- des teintes neutres en réflexion extérieure, et/ou
- 10    - des teintes neutres en réflexion intérieure, et/ou
- des teintes neutres en transmission.

Cela se traduit par des caractéristiques colorimétriques en réflexion extérieure, en réflexion intérieure ou en transmission définies par :

- des valeurs de  $a^*$  comprise, par ordre de préférence croissant, entre -5 et +5, entre -4 et +4, entre -3 et +3, entre -2 et +2, entre -1 et +1.
- 15    - des valeurs de  $b^*$  comprise, par ordre de préférence croissant, entre -5 et +5, entre -4 et +4, entre -3 et +3, entre -2 et +2, entre -1 et +1.

L'obtention de teintes neutres en réflexion intérieure, en réflexion extérieure et en transmission est un objectif essentiel de l'invention.

- 20    On entend par couche mince, une couche présentant une épaisseur (physique) comprise entre 0,1 nm et 100 micromètres.

De manière conventionnelle, les indices de réfraction sont mesurés à une longueur d'onde de 550 nm.

- 25    Sauf mention contraire, les épaisseurs évoquées dans le présent document sans autres précisions sont des épaisseurs physiques, réelles ou géométriques dénommées  $E_p$  et sont exprimées en nanomètres (et non pas des épaisseurs optiques). L'épaisseur optique  $E_o$  est définie comme l'épaisseur physique de la couche considérée multipliée par son indice de réfraction à la longueur d'onde de 550 nm :  $E_o = n \cdot E_p$ . L'indice de réfraction étant une valeur adimensionnelle, on peut considérer que
- 30    l'unité de l'épaisseur optique est celle choisie pour l'épaisseur physique.

Selon l'invention, un revêtement diélectrique correspond à une séquence de couches comprenant au moins une couche diélectrique, située entre le substrat et la première couche fonctionnelle (M1), entre deux couches fonctionnelles (M2 ou M3) ou au-dessus de la dernière couche fonctionnelle (M4).

- 35    Si un revêtement diélectrique est composé de plusieurs couches diélectriques, l'épaisseur optique du revêtement diélectrique correspond à la somme des épaisseurs optiques des différentes couches diélectriques constituant le revêtement diélectrique.

Si un revêtement diélectrique comprend une couche absorbante pour laquelle l'indice de réfraction à 550 nm comprend une partie imaginaire de la fonction diélectrique non nulle (ou non négligeable), par exemple une couche métallique, l'épaisseur de cette couche n'est pas prise en compte pour le calcul de l'épaisseur  
5 optique.

La transmission lumineuse (TL) des substrats de type verre sodo-calcique ordinaire, sans empilement est supérieure à 89 %, de préférence de 90 %.

Un vitrage pour le bâtiment délimite en général deux espaces, un espace qualifié d'« extérieur » et un espace qualifié d'« intérieur ». On considère que la lumière solaire  
10 entrant dans un bâtiment va de l'extérieur vers l'intérieur.

De manière conventionnelle, les faces d'un vitrage sont désignées à partir de l'extérieur du bâtiment et en numérotant les faces des substrats de l'extérieur vers l'intérieur de l'habitable ou du local qu'il équipe. Cela signifie que la lumière solaire incidente traverse les faces dans l'ordre croissant de leur numéro.

15 L'empilement est soit situé :

- en face 2, c'est-à-dire sur le substrat le plus à l'extérieur du bâtiment; sur sa face tournée vers la lame de gaz intercalaire,
- en face 3, c'est-à-dire sur le substrat le plus à l'intérieur du bâtiment; sur sa face tournée vers la lame de gaz intercalaire.

20 Selon l'invention, les caractéristiques lumineuses sont mesurées selon l'illuminant D65 à 2° perpendiculairement au matériau monté dans un double vitrage (sauf indications contraires) :

- TL correspond à la transmission lumineuse dans le visible en %,
- $R_{ext}$  correspond à la réflexion lumineuse extérieure dans le visible en %,  
25 observateur côté espace extérieur,
- $R_{int}$  correspond à la réflexion lumineuse intérieure dans le visible en %, observateur côté espace intérieur,
- $a^*T$  et  $b^*T$  correspondent aux couleurs en transmission  $a^*$  et  $b^*$  dans le système  $L^*a^*b^*$ ,
- 30 -  $a^*R_{ext}$  et  $b^*R_{ext}$  correspondent aux couleurs en réflexion  $a^*$  et  $b^*$  dans le système  $L^*a^*b^*$ , observateur côté espace extérieur,
- $a^*R_{int}$  et  $b^*R_{int}$  correspondent aux couleurs en réflexion  $a^*$  et  $b^*$  dans le système  $L^*a^*b^*$ , observateur côté espace intérieur.

L'invention concerne également :

- 35 - le vitrage comprenant au moins un matériau selon l'invention,
- le procédé de préparation d'un matériau selon l'invention,
- l'utilisation d'un vitrage selon l'invention en tant que vitrage de contrôle solaire et/ou bas émissif pour le bâtiment ou les véhicules.

- un bâtiment ou un véhicule comprenant un vitrage selon l'invention.

L'invention concerne également un vitrage multiple comprenant au moins un matériau selon l'invention et au moins un second substrat, le matériau et le second substrat sont séparés par au moins une lame de gaz intercalaire. De préférence, l'empilement est positionné en face 2.

Dans une configuration de double vitrage, la présente invention permet d'obtenir une sélectivité  $S$  élevée notamment supérieure à 1,8, voire supérieure à 2, un facteur solaire (FS), inférieur à 30 %, des couleurs neutres en transmission et en réflexion extérieure et intérieure.

Les caractéristiques préférées qui figurent dans la suite de la description sont applicables aussi bien au matériau selon l'invention que, le cas échéant, au vitrage, au procédé, à l'utilisation, au bâtiment ou au véhicule selon l'invention.

L'empilement est déposé par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique (procédé magnétron). Selon ce mode de réalisation avantageux, toutes les couches de l'empilement sont déposées par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique.

L'invention concerne également le procédé d'obtention d'un matériau selon l'invention, dans lequel on dépose les couches de l'empilement par pulvérisation cathodique magnétron.

A défaut de stipulation spécifique, les expressions « au-dessus » et « en-dessous » ne signifient pas nécessairement que deux couches et/ou revêtements sont disposés au contact l'un de l'autre. Lorsqu'il est précisé qu'une couche est déposée « au contact » d'une autre couche ou d'un revêtement, cela signifie qu'il ne peut y avoir une (ou plusieurs) couche(s) intercalée(s) entre ces deux couches (ou couche et revêtement).

Au sens de la présente invention, les qualifications « première », « deuxième », « troisième » et « quatrième » pour les couches fonctionnelles ou les revêtements diélectriques sont définies en partant du substrat porteur de l'empilement et en se référant aux couches ou revêtements de même fonction. Par exemple, la couche fonctionnelle la plus proche du substrat est la première couche fonctionnelle, la suivante en s'éloignant du substrat est la deuxième couche fonctionnelle, etc.

L'invention concerne également un vitrage comprenant un matériau selon l'invention.

Les couches fonctionnelles métalliques à base d'argent comprennent au moins 95,0 %, de préférence au moins 96,5 % et mieux au moins 98,0 % en masse d'argent par rapport à la masse de la couche fonctionnelle. De préférence, la couche métallique fonctionnelle à base d'argent comprend moins de 1,0 % en masse de métaux autres

que de l'argent par rapport à la masse de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

Les épaisseurs des couches métalliques fonctionnelles en partant du substrat augmentent. L'épaisseur de la troisième couche métallique fonctionnelle est supérieure à celle de la deuxième couche métallique fonctionnelle. L'épaisseur de la deuxième couche métallique fonctionnelle est supérieure à celle de la première couche métallique fonctionnelle. L'augmentation d'épaisseur entre deux couches fonctionnelles successives est supérieure à 0,8 nm, supérieure à 1 nm, supérieure à 2 nm, supérieure à 3 nm ou supérieure à 4 nm.

10 Selon des modes de réalisation avantageux de l'invention, les couches métalliques fonctionnelles satisfont une ou plusieurs des conditions suivantes :

- le rapport de l'épaisseur de la deuxième couche métallique fonctionnelle sur l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle Ag2/Ag1 est, compris entre 1,05 et 2,30 en incluant ces valeurs, entre 1,06 et 2,10 ou entre 1,07 et 2,00 en incluant ces valeurs, et/ou
- le rapport de l'épaisseur de la troisième couche métallique fonctionnelle sur l'épaisseur de la deuxième couche métallique fonctionnelle Ag3/Ag2 est compris entre 1,05 et 1,50, en incluant ces valeurs, entre 1,06 et 1,40 ou entre 1,07 et 1,30 en incluant ces valeurs, et/ou
- le rapport de l'épaisseur de la troisième couche métallique fonctionnelle sur l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle Ag3/Ag1 est compris entre 1,15 et 2,50, entre 1,20 et 2,30, ou entre 1,30 et 2,20, en incluant ces valeurs, en incluant ces valeurs, et/ou
- l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle est comprise entre 6 et 14 nm, entre 7 et 13 nm ou entre 8 et 12 nm, et/ou
- l'épaisseur de la seconde couche métallique fonctionnelle est comprise entre 10 et 20 nm, entre 11 et 18 nm ou entre 12 et 15 nm, et/ou
- l'épaisseur de la troisième couche métallique fonctionnelle est comprise entre 12 et 20 nm, entre 13 et 18 nm ou entre 15 et 17 nm, et/ou
- l'épaisseur totale des couches métalliques fonctionnelles est comprise entre 30 et 50 nm en incluant ces valeurs, de préférence entre 35 et 45 nm.

Ces plages d'épaisseur pour les couches métalliques fonctionnelles sont les plages pour lesquelles les meilleurs résultats sont obtenus pour une transmission lumineuse en double vitrage d'environ 50 % et un facteur solaire bas. On obtient ainsi une sélectivité élevée et des couleurs neutres.

L'empilement peut comprendre en outre au moins une couche de blocage située au contact d'une couche métallique fonctionnelle.

Les couches de blocage ont traditionnellement pour fonction de protéger les couches fonctionnelles d'une éventuelle dégradation lors du dépôt du revêtement antireflet supérieur et lors d'un éventuel traitement thermique à haute température, du type recuit, bombage et/ou trempe.

- 5 Les couches de blocage sont choisies parmi les couches métalliques à base d'un métal ou d'un alliage métallique, les couches de nitrure métallique, les couches d'oxyde métallique et les couches d'oxynitrure métallique d'un ou plusieurs éléments choisis parmi le titane, le nickel, le chrome et le niobium telles qu'une couche de Ti, TiN, TiOx, Nb, NbN, Ni, NiN, Cr, CrN, NiCr, NiCrN. Lorsque ces couches de blocage  
10 sont déposées sous forme métallique, nitrurée ou oxynitrurée, ces couches peuvent subir une oxydation partielle ou totale selon leur épaisseur et la nature des couches qui les entourent, par exemple, au moment du dépôt de la couche suivante ou par oxydation au contact de la couche sous-jacente.

Selon des modes de réalisation avantageux de l'invention, la ou les couches de  
15 blocage satisfont une ou plusieurs des conditions suivantes :

- chaque couche métallique fonctionnelle est au contact d'au moins une couche de blocage choisie parmi une sous-couche de blocage et une surcouche de blocage, et/ou
- chaque couche métallique fonctionnelle est au contact d'une surcouche de blocage, et/ou  
20
- l'épaisseur de chaque couche de blocage est d'au moins 0,1 nm, de préférence comprise entre 0,2 et 2,0 nm, voir 0,1 et 1,0 nm et/ou
- l'épaisseur totale de toutes les couches de blocage au contact des couches fonctionnelles est comprise entre 0,5 et 5 nm en incluant ces valeurs, de préférence  
25 entre 1 et 3 nm.

Selon l'invention, les couches de blocage sont considérées comme ne faisant pas partie d'un revêtement diélectrique. Cela signifie que leur épaisseur n'est pas prise en compte dans le calcul de l'épaisseur optique du revêtement diélectrique situé à leur contact.

30 Selon des modes de réalisation avantageux de l'invention, les revêtements diélectriques satisfont une ou plusieurs des conditions suivantes en termes d'épaisseurs :

- les revêtements diélectriques M1, M2, M3 et M4 ont chacun une épaisseur optique  $E_{o1}$ ,  $E_{o2}$ ,  $E_{o3}$  et  $E_{o4}$  satisfaisant une ou plusieurs des relations suivantes :  $E_{o4} < E_{o1}$ ,  $E_{o4} < E_{o2}$ ,  $E_{o1} < E_{o3}$ ,  $E_{o2} < E_{o3}$ , et/ou  
35
- l'épaisseur optique du premier revêtement diélectrique M1 est comprise de 50 à 140 nm, de 60 à 135 nm, de 70 à 130 nm, de 80 à 130 nm, de 80 à 125 nm, 90 et 120 nm, et/ou

- l'épaisseur physique du premier revêtement diélectrique M1 est comprise de 25 à 65 nm, de 30 à 60 nm ou de 35 à 55 nm, et/ou
- l'épaisseur optique du deuxième revêtement diélectrique M2 est comprise de 50 à 140 nm, de 55 à 125 nm, de 60 à 135 nm, de 70 à 130 nm, de 80 à 130 nm, de 80 à 125 nm, ou de 90 à 125 nm, et/ou
- l'épaisseur physique du deuxième revêtement diélectrique M2 est comprise de 25 à 65 nm, de 30 à 60 nm ou de 35 à 55 nm, et/ou
- l'épaisseur optique du troisième revêtement diélectrique M3 est comprise de 140 à 200 nm, de 150 à 190 nm ou de 160 à 180 nm, et/ou
- l'épaisseur physique du troisième revêtement diélectrique M3 est comprise de 50 à 100 nm, de 55 à 90 nm, de 60 à 80 nm, et/ou
- l'épaisseur optique du quatrième revêtement diélectrique M4 est comprise de 50 à 120 nm, de 60 à 100 nm ou de 70 à 90 nm, et/ou
- l'épaisseur physique du quatrième revêtement diélectrique M4 est, comprise de 20 à 50 nm, de 25 à 45 nm, de 30 à 40 nm.

Par « couche diélectrique » au sens de la présente invention, il faut comprendre que du point de vue de sa nature, le matériau est « non métallique », c'est-à-dire n'est pas un métal. Dans le contexte de l'invention, ce terme désigne un matériau présentant un rapport  $n/k$  sur toute la plage de longueur d'onde du visible (de 380 nm à 780 nm) égal ou supérieur à 5.

Les couches diélectriques des revêtements présentent les caractéristiques suivantes seules ou en combinaison :

- elles sont déposées par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique,
- elles sont choisies parmi les oxydes ou nitrures d'un ou plusieurs éléments choisi(s) parmi le titane, le silicium, l'aluminium, le zirconium, l'étain et le zinc,
- elles ont une épaisseur supérieure à 2 nm, de préférence comprise entre 4 et 100 nm.

Selon des modes de réalisation avantageux de l'invention, les revêtements diélectriques satisfont une ou plusieurs des conditions suivantes :

- les couches diélectriques peuvent être à base d'oxyde ou de nitrure d'un ou plusieurs éléments choisis parmi le silicium, le zirconium, le titane, l'aluminium, l'étain, le zinc, et/ou
- au moins un revêtement diélectrique comporte au moins une couche diélectrique à fonction barrière, et/ou
- chaque revêtements diélectrique comporte au moins une couche diélectrique à fonction barrière, et/ou
- les couches diélectriques à fonction barrière sont à base de composés de silicium et/ou d'aluminium choisis parmi les oxydes tels que  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les nitrures de

silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{AlN}$  et les oxynitrures  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  et  $\text{AlO}_x\text{N}_y$ , à base d'oxyde de zinc et d'étain ou à base d'oxyde de titane,

- les couches diélectriques à fonction barrière sont à base de composés de silicium et/ou d'aluminium comprennent éventuellement au moins un autre élément, comme  
5 l'aluminium, le hafnium et le zirconium, et/ou
- au moins un revêtement diélectrique comprend au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante, et/ou
- chaque revêtement diélectrique comprend au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante, et/ou
- 10 - les couches diélectriques à fonction stabilisante sont de préférence à base d'oxyde choisi parmi l'oxyde de zinc, l'oxyde d'étain, l'oxyde de zirconium ou un mélange d'au moins deux d'entre eux,
- les couches diélectriques à fonction stabilisante sont de préférence à base d'oxyde cristallisé, notamment à base d'oxyde de zinc, éventuellement dopé à l'aide d'au  
15 moins un autre élément, comme l'aluminium, et/ou
- chaque couche fonctionnelle est au-dessus d'un revêtement diélectrique dont la couche supérieure est une couche diélectrique à fonction stabilisante, de préférence à base d'oxyde de zinc et/ou en-dessous d'un revêtement diélectrique dont la couche inférieure est une couche diélectrique à fonction stabilisante, de préférence  
20 à base d'oxyde de zinc.

De préférence, chaque revêtement diélectrique est constitué uniquement d'une ou de plusieurs couches diélectriques. De préférence, il n'y a donc pas de couche absorbante dans les revêtements diélectriques afin de ne pas diminuer la transmission lumineuse.

- 25 Les couches diélectriques peuvent présenter une fonction barrière. On entend par couches diélectriques à fonction barrière (ci-après couche barrière), une couche en un matériau apte à faire barrière à la diffusion de l'oxygène et de l'eau à haute température, provenant de l'atmosphère ambiante ou du substrat transparent, vers la couche fonctionnelle. De telles couches diélectriques sont choisies parmi les couches :

- 30 - à base de composés de silicium et/ou d'aluminium choisis parmi les oxydes tels que  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les nitrures tels que les nitrures tels que  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{AlN}$ , et les oxynitrures tels que  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ,  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément,
- à base d'oxyde de zinc et d'étain,
- 35 - à base d'oxyde de titane.

De préférence, chaque revêtement comporte au moins une couche diélectrique constituée :

- d'un nitrure ou d'un oxynitrure d'aluminium et/ou de silicium ou

- d'un oxyde mixte de zinc et d'étain, ou
- d'un oxyde de titane.

Ces couches diélectriques ont une épaisseur :

- inférieure ou égale à 40 nm, inférieure ou égale à 30 nm ou inférieure ou égale à 25 nm, et/ou
- supérieure ou égale à 5 nm, supérieure ou égale à 10 nm ou supérieure ou égale à 15 nm.

Les empilements de l'invention peuvent comprendre des couches diélectriques à fonction stabilisante. Au sens de l'invention, « stabilisante » signifie que l'on sélectionne la nature de la couche de façon à stabiliser l'interface entre la couche fonctionnelle et cette couche. Cette stabilisation conduit à renforcer l'adhérence de la couche fonctionnelle aux couches qui l'entourent, et de fait elle va s'opposer à la migration de son matériau constitutif.

La ou les couches diélectriques à fonction stabilisante peuvent se trouver directement au contact d'une couche fonctionnelle ou séparées par une couche de blocage.

De préférence, la dernière couche diélectrique de chaque revêtement diélectrique situé en-dessous d'une couche fonctionnelle est une couche diélectrique à fonction stabilisante. En effet, il est avantageux d'avoir une couche à fonction stabilisante, par exemple, à base d'oxyde de zinc en-dessous d'une couche fonctionnelle, car elle facilite l'adhésion et la cristallisation de la couche fonctionnelle à base d'argent et augmente sa qualité et sa stabilité à haute température.

Il est également avantageux d'avoir une couche fonction stabilisante, par exemple, à base d'oxyde de zinc au-dessus d'une couche fonctionnelle, pour en augmenter l'adhésion et s'opposer de manière optimale à la diffusion du côté de l'empilement opposé au substrat.

La ou les couches diélectriques à fonction stabilisantes peuvent donc se trouver au-dessus et/ou en dessous d'au moins une couche fonctionnelle ou de chaque couche fonctionnelle, soit directement à son contact ou soit séparées par une couche de blocage.

Avantageusement, chaque couche diélectrique à fonction barrière est séparée d'une couche fonctionnelle par au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante.

La couche d'oxyde de zinc peut être éventuellement dopée à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium. L'oxyde de zinc est cristallisé. La couche à base d'oxyde de zinc comprend, par ordre de préférence croissant au moins 90,0 %, au moins 92 %, au moins 95 %, au moins 98,0 % en masse de zinc par rapport à la masse d'éléments autres que de l'oxygène dans la couche à base d'oxyde de zinc.

De préférence, les revêtements diélectriques M1, M2 et M3 comprennent une couche diélectrique à base d'oxyde de zinc située en-dessous et directement au contact de la couche métallique à base d'argent.

Les couches d'oxyde de zinc ont, par ordre de préférence croissant, une  
5 épaisseur :

- d'au moins 3,0 nm, d'au moins 4,0 nm, d'au moins 5,0 nm, et/ou
- d'au plus 25 nm, d'au plus 10 nm, d'au plus 8,0 nm.

L'empilement de couches minces peut éventuellement comprendre une couche de protection. La couche de protection est de préférence la dernière couche de  
10 l'empilement, c'est-à-dire la couche la plus éloignée du substrat revêtu de l'empilement. Ces couches supérieures de protection sont considérées comme comprises dans le quatrième revêtement diélectrique. Ces couches ont en général une épaisseur comprise entre 2 et 10 nm, de préférence 2 et 5 nm. Cette couche de protection peut être choisie parmi une couche de titane, de zirconium, d'hafnium, de  
15 zinc et/ou d'étain, ce ou ces métaux étant sous forme métallique, oxydée ou nitrurée.

La couche de protection peut par exemple être choisie parmi une couche d'oxyde de titane, une couche d'oxyde de zinc et d'étain ou une couche d'oxyde de titane et de zirconium.

Un mode de réalisation particulièrement avantageux concerne un substrat  
20 revêtu d'un empilement défini en partant du substrat transparent comprenant :

- un premier revêtement diélectrique comprenant au moins une couche à fonction barrière et une couche diélectrique à fonction stabilisante,
- éventuellement une couche de blocage,
- une première couche fonctionnelle,
- 25 - éventuellement une couche de blocage,
- un deuxième revêtement diélectrique comprenant au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante inférieure, une couche diélectrique à fonction barrière et une couche diélectrique à fonction stabilisante supérieure,
- éventuellement une couche de blocage,
- 30 - une deuxième couche fonctionnelle,
- éventuellement une couche de blocage,
- un troisième revêtement diélectrique comprenant au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante inférieure, une couche à fonction barrière, une couche diélectrique à fonction stabilisante supérieure,
- 35 - éventuellement une couche de blocage,
- une troisième couche fonctionnelle,
- éventuellement une couche de blocage,

- un quatrième revêtement diélectrique comprenant au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante, une couche diélectrique à fonction barrière, et
- éventuellement une couche de protection.

Les substrats transparents selon l'invention sont de préférence en un matériau  
5 rigide minéral, comme en verre, ou organiques à base de polymères (ou en polymère).

Les substrats transparents organiques selon l'invention peuvent également être en polymère, rigides ou flexibles. Des exemples de polymères convenant selon l'invention comprennent, notamment :

- le polyéthylène,
- 10 - les polyesters tels que le polyéthylène téréphtalate (PET), le polybutylène téréphtalate (PBT), le polyéthylène naphtalate (PEN) ;
- les polyacrylates tels que le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ;
- les polycarbonates ;
- les polyuréthanes ;
- 15 - les polyamides ;
- les polyimides ;
- les polymères fluorés comme les fluoroesters tels que l'éthylène tétrafluoroéthylène (ETFE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE), l'éthylène de chlorotrifluoroéthylène (ECTFE), les copolymères éthylène-propylène  
20 fluores (FEP) ;
- les résines photoréticulables et/ou photopolymérisables, telles que les résines thiolène, polyuréthane, uréthane-acrylate, polyester-acrylate et
- les polythiouréthanes.

Le substrat est de préférence une feuille de verre ou de vitrocéramique.

25 Le substrat est de préférence transparent, incolore (il s'agit alors d'un verre clair ou extra-clair) ou coloré, par exemple en bleu, gris ou bronze. Le verre est de préférence de type silico-sodo-calcique, mais il peut également être en verre de type borosilicate ou alumino-borosilicate.

Selon un mode de réalisation préféré, le substrat est en verre, notamment silico-  
30 sodo-calcique ou en matière organique polymérique.

Le substrat possède avantageusement au moins une dimension supérieure ou égale à 1 m, voire 2 m et même 3 m. L'épaisseur du substrat varie généralement entre 0,5 mm et 19 mm, de préférence entre 0,7 et 9 mm, notamment entre 2 et 8 mm, voire entre 4 et 6 mm. Le substrat peut être plan ou bombé, voire flexible.

35 Le matériau, c'est-à-dire le substrat revêtu de l'empilement, peut subir un traitement thermique à température élevée tel qu'un recuit, par exemple par un recuit flash tel qu'un recuit laser ou flammage, une trempe et/ou un bombage. La température du traitement thermique est supérieure à 400 °C, de préférence

supérieure à 450 °C, et mieux supérieure à 500 °C. Le substrat revêtu de l'empilement peut donc être bombé et/ou trempé.

L'invention concerne également un vitrage comprenant au moins un matériau selon l'invention. Le vitrage de l'invention peut être sous forme de vitrage monolithique, 5 feuilleté ou multiple, en particulier double vitrage ou triple vitrage.

Dans le cas d'un vitrage monolithique ou multiple, l'empilement est de préférence déposé en face 2, c'est-à-dire qu'il se trouve sur le substrat définissant la paroi extérieure du vitrage et plus précisément sur la face intérieure de ce substrat.

Un vitrage monolithique comporte 2 faces, la face 1 est à l'extérieur du bâtiment et constitue donc la paroi extérieure du vitrage, la face 2 est à l'intérieur du bâtiment et 10 constitue donc la paroi intérieure du vitrage.

Un double vitrage comporte 4 faces, la face 1 est à l'extérieur du bâtiment et constitue donc la paroi extérieure du vitrage, la face 4 est à l'intérieur du bâtiment et constitue donc la paroi intérieure du vitrage, les faces 2 et 3 étant à l'intérieur du 15 double vitrage.

De la même manière, un triple vitrage comporte 6 faces, la face 1 est à l'extérieur du bâtiment (paroi extérieure du vitrage), la face 6 à l'intérieur du bâtiment (paroi intérieure du vitrage) et les faces 2 à 5 sont à l'intérieur du triple vitrage.

Le vitrage est de préférence choisi parmi les vitrages multiples, notamment un 20 double-vitrage ou un triple vitrage, comportant au moins un matériau selon l'invention et au moins un second substrat, le matériau et le second substrat sont séparés par au moins une lame de gaz intercalaire, ledit vitrage réalisant une séparation entre un espace extérieur et un espace intérieur.

Selon des modes de réalisation avantageux, le vitrage de l'invention sous forme 25 d'un double vitrage comprenant l'empilement positionné en face 2 permet d'atteindre notamment les performances suivantes :

- un facteur solaire g inférieur ou égal à 30 %, de préférence inférieur ou égal à 29 % et/ou
- une transmission lumineuse, par ordre de préférence croissant, comprise entre 30 40 % et 70 %, voire comprise entre 50 et 60 % et/ou
- une sélectivité élevée, par ordre de préférence croissant, supérieure à 1,8, d'au moins 1,9, d'au moins 2,0 et/ou
- une réflexion lumineuse extérieur inférieure ou égale à 20 %, de préférence inférieure ou égale à 18 %, et/ou
- 35 - une réflexion lumineuse intérieur inférieure ou égale à 20 %, de préférence inférieure ou égale à 18 %, et/ou
- des couleurs neutres en réflexion extérieure avec notamment,

- des valeurs de  $a^*$  en réflexion extérieure comprise, par ordre de préférence croissant, entre -5 et +5, entre -4 et +4, entre -3 et +3, entre -2 et +2, entre -1 et +1,

- des valeurs de  $b^*$  en réflexion extérieure comprise, par ordre de préférence croissant, entre -5 et +5, entre -4 et +4, entre -3 et +3, entre -2 et +2, entre -1 et +1.

De préférence, chaque couche  $i$  de l'empilement présentant une épaisseur supérieure à égale à 10 nm a une sensibilité optique  $\Delta C_i$  en réflexion extérieure inférieure à 5, de préférence inférieure à 4, et mieux inférieure à 3.

Un vitrage feuilleté comporte au moins une structure de type premier substrat / feuille(s) / deuxième substrat. L'empilement de couches minces est positionné sur l'une au moins des faces d'un des substrats. L'empilement peut être sur la face du deuxième substrat non au contact de la feuille, de préférence polymère. Ce mode de réalisation est avantageux lorsque le vitrage feuilleté est monté en double vitrage avec un troisième substrat.

Ces vitrages sont montés sur un bâtiment ou un véhicule.

Les applications de cette invention concernent des empilements contrôle solaire très sélectifs avec une excellente neutralité en couleur une sensibilité optique en réflexion extérieure faible. Cela garantit une couleur neutre en réflexion et transmission. Cette solution est préférentiellement destinée au pays des climats chaud.

Les détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent des exemples non limitatifs suivants, illustrés à l'aide de la figure jointe.

Les proportions entre les différents éléments ne sont pas respectées afin de faciliter la lecture des figures.

La figure 1 illustre une structure d'empilement à trois couches métalliques fonctionnelles 40, 80, 120, cette structure étant déposée sur un substrat 10 verrier, transparent. Chaque couche fonctionnelle 40, 80, 120 est disposée entre deux revêtements diélectrique 20, 60, 100, 140 de telle sorte que :

- la première couche fonctionnelle 40 en partant du substrat est disposée entre les revêtements diélectrique 20, 60,
- la deuxième couche fonctionnelle 80 est disposée entre les revêtements diélectrique 60, 100 et
- la troisième couche fonctionnelle 120 est disposée entre les revêtements diélectriques 100, 140.

Ces revêtements diélectriques 20, 60, 100, 140 comportent chacun au moins une couche diélectrique 24, 28 ; 62, 64, 68 ; 102, 104, 106, 108 ; 142, 144.

Chaque revêtement diélectrique 20, 60, 100 en-dessous d'une couche fonctionnelle 40, 80, 120 comporte une dernière couche stabilisante 28, 68, 108 à base d'oxyde de zinc cristallisé.

Chaque revêtement diélectrique 60, 100, 140 au-dessus d'une couche fonctionnelle 40, 80, 120 comporte une première couche stabilisante 62, 102, 142 à base d'oxyde de zinc cristallisé.

5 Chaque revêtement diélectrique 20, 60, 100, 140 comporte une couche diélectrique à fonction barrière à base de nitrure de silicium, dopé à l'aluminium appelée ici  $\text{Si}_3\text{N}_4$  24, 64, 104, 144, ou à base d'oxyde mixte de zinc et d'étain 106.

L'empilement peut comprendre également :

- des sous-couches de blocage 30, 70, et 110 (non représentées) situées au contact d'une couche fonctionnelle,
- 10 - des surcouches de blocage 50, 90 et 130 situées au contact d'une couche fonctionnelle,
- une couche de protection (non représentée).

## Exemples

15

### I. Préparation des substrats : Empilements, conditions de dépôt et traitements thermiques

20 Des empilements de couches minces définis ci-après sont déposés sur des substrats en verre sodo-calcique clair d'une épaisseur de 6 mm.

Dans les exemples de l'invention :

- les couches fonctionnelles sont des couches d'argent (Ag),
- les couches de blocage sont des couches métalliques en alliage de nickel et de chrome (NiCr),
- 25 - les couches barrières sont à base de nitrure de silicium, dopé à l'aluminium ( $\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{Al}$ ) ou à base d'oxyde mixte de zinc et d'étain ( $\text{SnZnOx}$ ),
- les couches stabilisantes sont en oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ).

Les conditions de dépôt des couches, qui ont été déposées par pulvérisation (pulvérisation dite « cathodique magnétron »), sont résumées dans le tableau 1.

30

| Tab. 1                  | Cible employée              | Pression de dépôt        | Gaz                                | n 550 nm |
|-------------------------|-----------------------------|--------------------------|------------------------------------|----------|
| $\text{Si}_3\text{N}_4$ | Si:Al à 92:8 % en poids     | $3,2 \cdot 10^{-3}$ mbar | Ar / (Ar + N <sub>2</sub> ) à 55 % | 2,18     |
| ZnO                     | Zn:Al à 98:2 % en poids     | $1,8 \cdot 10^{-3}$ mbar | Ar / (Ar + O <sub>2</sub> ) à 63 % | 1,91     |
| SnZnOx                  | Sn:Zn (60:40% en pds)       | $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar | Ar 39 % - O <sub>2</sub> 61 %      | 2,12     |
| TiZrO                   | TiZrOx                      | $2-4 \cdot 10^{-3}$ mbar | Ar 90 % - O <sub>2</sub> 10 %      | 2,32     |
| NiCr                    | Ni (80% at.) : Cr (20% at.) | $2-3 \cdot 10^{-3}$ mbar | Ar à 100 %                         | -        |
| Ag                      | Ag                          | $3 \cdot 10^{-3}$ mbar   | Ar à 100 %                         | -        |

At. = atomique

Le tableau 2 liste les matériaux et les épaisseurs physiques en nanomètres (sauf autre indication) de chaque couche ou revêtement qui constitue les empilements en fonction de leur position vis-à-vis du substrat porteur de l'empilement (dernière ligne en bas du tableau). Les numéros « Réf. » correspondent aux références de la figure 1.

| Tab. 2                           | Réf. | Inv.1 | Inv.2 | Comp.0 | Comp.1 | Comp.2 | Comp.3 | Comp.4 |
|----------------------------------|------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| RD : M4                          | 140  | 37,7  | 40,4  | 48     | 53     | 41     | 39,6   | 58     |
| - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 144  | 29,7  | 32,4  | 40     | 45     | 33     | 31,6   | 50     |
| - ZnO                            | 142  | 8     | 8     | 8      | 8      | 8      | 8      | 8      |
| CB : NiCr                        | 130  | 0,3   | 0,5   | 1      | 0,55   | 1      | 0,55   | 1      |
| CF : Ag3                         | 120  | 15    | 15,8  | 16,3   | 20     | 20     | 13     | 10     |
| CB : NiCr                        | 110  | 0     | 0     | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      |
| RD : M3                          | 100  | 79,8  | 86,4  | 91,1   | 89     | 87     | 78     | 98     |
| - ZnO                            | 108  | 8     | 8     | 8      | 8      | 8      | 8      | 8      |
| - SnZnO                          | 106  | 12    | 12    | 12     | 8      | 8      | 8      | 8      |
| - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 104  | 51,8  | 54,4  | 63,1   | 65     | 63     | 54     | 74     |
| - ZnO                            | 102  | 8     | 8     | 8      | 8      | 8      | 8      | 8      |
| CB : NiCr                        | 90   | 0,2   | 0,3   | 0,3    | 0,5    | 0,4    | 0,6    | 0,4    |
| CF : Ag2                         | 80   | 12,3  | 14,9  | 15     | 18,4   | 18,7   | 10,8   | 11,8   |
| CB : NiCr                        | 70   | 0,1   | 0,1   | 0,1    | 0      | 0,1    | 0,1    | 0,1    |
| RD : M2                          | 60   | 49,9  | 61    | 67,4   | 71     | 68,5   | 48     | 68,5   |
| - ZnO                            | 68   | 8     | 8     | 8      | 8      | 8      | 8      | 8      |
| - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 64   | 33,9  | 45    | 51,4   | 55     | 52,5   | 32     | 52,5   |
| - ZnO                            | 62   | 8     | 8     | 8      | 8      | 8      | 8      | 8      |
| CB : NiCr                        | 50   | 0,3   | 1,1   | 1      | 1,3    | 1      | 1      | 1,9    |
| CF : Ag1                         | 40   | 11,3  | 7,5   | 13     | 9      | 12,6   | 7      | 10     |
| CB : NiCr                        | 30   | 0,3   | 0,6   | 0,6    | 0,4    | 0,1    | 0,5    | 0,5    |
| RD : M1                          | 20   | 45,3  | 54,8  | 46     | 70,5   | 47     | 67,5   | 43     |
| - ZnO                            | 28   | 8     | 8     | 8      | 8      | 8      | 8      | 8      |
| - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 24   | 37,3  | 46,8  | 38     | 62,5   | 39     | 59,5   | 35     |
| Substrat (nm)                    | 10   | 6     | 6     | 6      | 6      | 6      | 6      | 6      |

5 RD : Revêtement diélectrique ; CB : Couche de blocage ; CF : Couche fonctionnelle.

Le tableau 3 suivant résume les caractéristiques liées aux épaisseurs des couches fonctionnelles et des revêtements diélectriques.

| Tab. 3     | Inv.1 |       | Inv.2 |       | Comp.0 |       | Comp.1    |       | Comp.2 |       | Comp.3 |       | Comp.4 |       |
|------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-----------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
|            | Ep    | EO    | Ep    | EO    | Ep     | EO    | Ep        | EO    | Ep     | EO    | Ep     | EO    | Ep     | EO    |
| RD         |       |       |       |       |        |       |           |       |        |       |        |       |        |       |
| M1         | 45,3  | 96,6  | 54,8  | 117,3 | 46     | 98,1  | 35        | 151,5 | 47     | 100,3 | 67,5   | 145   | 43     | 91,5  |
| M2         | 49,9  | 104,5 | 61    | 128,7 | 67,4   | 142,6 | 66        | 150,4 | 68,5   | 145   | 48     | 100,3 | 68,5   | 145   |
| M3         | 79,8  | 169,6 | 86,4  | 175,3 | 91,1   | 194,2 | 68,5      | 189,7 | 186    | 185,9 | 78     | 165,7 | 98     | 209,3 |
| M4         | 37,7  | 60    | 40,4  | 85,9  | 48     | 102,4 | 33        | 113,3 | 41,4   | 88    | 39,6   | 84    | 58     | 124,2 |
| M2/M1 (EO) | 1,08  |       | 1,1   |       | 1,45   |       | 0,99      |       | 1,45   |       | 0,69   |       | 1,58   |       |
|            | M1≈M2 |       | M1=M2 |       | M1<M2  |       | 140<M1=M2 |       | M1<M2  |       | M1>M2  |       | M1<M2  |       |
| M4/M1 (EO) | 0,83  |       | 0,73  |       | 1,04   |       | 0,75      |       | 0,88   |       | 0,58   |       | 1,36   |       |
|            | M1>M4 |       | M1>M4 |       | M1<M4  |       | M1>M4     |       | M1>M4  |       | M1>M4  |       | M1<M4  |       |
| Ag2/Ag1    | 1,08  |       | 1,99  |       | 1,15   |       | 2,04      |       | 1,48   |       | 1,54   |       | 1,18   |       |
| Ag3/Ag2    | 1,21  |       | 1,06  |       | 1,07   |       | 1,08      |       | 1,07   |       | 1,20   |       | 0,85   |       |
| Ag3/Ag1    | 1,32  |       | 2,10  |       | 1,24   |       | 2,22      |       | 1,6    |       | 1,85   |       | 1      |       |
| Σ Ep CB    | 1,2   |       | 2,90  |       | 3      |       | 2,57      |       | 2,6    |       | 2,75   |       | 3,9    |       |

RD : Revêtement diélectrique ; CB : Couche de blocage ; Ep : Epaisseur physique ; EO : Epaisseur optique.

## II. Performances « contrôle solaire » et colorimétrie

- Le tableau 4 liste les principales caractéristiques optiques mesurées lorsque les vitrages font parties de double vitrage de structure 6/16/4 : verre de 6 mm / espace intercalaire de 16 mm rempli de 90 % d'argon et 10 % d'air / verre de 4 mm, l'empilement étant positionné en face 2 (la face 1 du vitrage étant la face la plus à l'extérieur du vitrage,

| Tab. 4               | Valeur cible   | Inv. 1 | Inv. 2 | Comp. 0 | Comp. 1 | Comp. 2 | Comp. 3 | Comp. 4 |
|----------------------|----------------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| « g » %              | $\leq 30 \%$   | 28     | 28     | 22,9    | 27,7    | 21,5    | 26,8    | 25      |
| « s »                | $> 2,0$        | 2,1    | 2,1    | 2       | 1,9     | 2,18    | 1,73    | 1,8     |
| TL%                  | 50 – 60 %      | 56     | 56     | 47      | 53,2    | 47      | 46,6    | 44      |
| - a*T                | $-4 < a^* < 4$ | -3     | -3     | -4,2    | -4      | -6      | -6      | 0       |
| - b*T                | $-4 < b^* < 4$ | -1     | -1     | -0,8    | -4,9    | -1,5    | -2,5    | 0       |
| RLe <sub>ext</sub> % | $< 20 \%$      | 15     | 15     | 17,4    | 14,1    | 16,7    | 18,8    | 16,5    |
| - a*R <sub>ext</sub> | $-4 < a^* < 4$ | -2     | -2     | -2      | -3,8    | -5      | -0,2    | -2      |
| - b*R <sub>ext</sub> | $-4 < b^* < 4$ | -2     | -2     | -7      | -4,1    | -10     | -6,5    | -5      |
| RL <sub>int</sub> %  | $< 20 \%$      | 18     | 18     | 19,9    | 18      | 19      | 18,8    | 20      |
| - a*R <sub>int</sub> | $-4 < a^* < 4$ | -2     | -2     | -3      | -3,3    | -9      | -3      | -7      |
| - b*R <sub>int</sub> | $-4 < b^* < 4$ | -2     | -2     | -13     | -4,3    | -12     | -3      | -15     |

- 10 Les vitrages selon l'invention présentent à la fois un facteur solaire inférieur ou égal à 30 % et une sélectivité supérieure à 2,0. Ces vitrages présentent en plus une réflexion extérieure et intérieure au moins inférieures à 20 %.

- Mais surtout, ces vitrages sont neutres en réflexion intérieure, extérieure et en transmission. En effet, les valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  sont toutes comprises -4 et 4, voir même entre -3 et 3.

Pour l'exemple comparatif 0, la valeur de  $a^*$  en transmission et la valeur de  $b^*$  en réflexion intérieure et extérieure sont inférieures à -4.

Pour l'exemple comparatif 1, toutes les valeurs de  $b^*$  sont inférieures à -4 et aucune valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  n'est comprise entre -3 et 3.

- 20 Pour l'exemple comparatif 2, toutes les valeurs  $a^*$  et toutes les valeurs de  $b^*$  en réflexion sont inférieures à -4.

Pour l'exemple comparatif 3, la valeur de  $a^*$  en transmission et la valeur de  $b^*$  en réflexion extérieure sont inférieures à -4. De plus, pour cet exemple la sélectivité en trop faible.

- 25 Pour l'exemple comparatif 4, la valeur de  $a^*$  en réflexion intérieure et la valeur de  $b^*$  en réflexion extérieure et intérieure sont inférieures à -4. De plus, pour cet exemple la sélectivité en trop faible.

La solution proposée permet donc d'avoir un facteur solaire inférieur à 30% en gardant une sélectivité supérieure à 2,0 et une esthétique extrêmement neutre.

### III. Détermination de la sensibilité optique en réflexion extérieure

5

Le tableau ci-dessous résume les valeurs de sensibilité optique en réflexion extérieure de chaque couche des empilements présentant une épaisseur géométrique supérieure à 10 nm.

| Tab. 5 : $\Delta Ci$ | Réf. | Inv.1 | Inv.2 | Comp. 0    | Comp.1      | Comp.2   | Comp. 3    | Comp. 4  |
|----------------------|------|-------|-------|------------|-------------|----------|------------|----------|
| M4 : $Si_3N_4$       | 144  | 3,7   | 3,3   | 2,7        | 2,3         | 3        | <b>4,2</b> | 1,1      |
| CF : Ag3             | 120  | 2,7   | 2     | 2          | 2,5         | 2,6      | 2,3        | 0,5      |
| M3 : SnZnO           | 106  | 0,5   | 0,7   | 0,1        | -           | -        | -          | -        |
| M3 : $Si_3N_4$       | 104  | 3,8   | 1,8   | 1,8        | 1,8         | 1        | 2,3        | <b>5</b> |
| CF : Ag2             | 80   | 2,2   | 1,9   | 3,2        | <b>5,3</b>  | <b>4</b> | 1,5        | 3        |
| M2 : $Si_3N_4$       | 64   | 0,8   | 1,0   | <b>5,5</b> | <b>11,7</b> | <b>7</b> | 0,5        | <b>7</b> |
| CF : Ag1             | 40   | 2,2   | 1,1   | 3,2        | 1,8         | 3,2      | 0,2        | 3        |
| M1 : $Si_3N_4$       | 24   | 2,2   | 2,1   | 2,3        | 0,8         | 2,5      | <b>4</b>   | 2        |

10

Selon l'invention une faible sensibilité optique en réflexion extérieure d'un empilement comprenant i couches se traduit par des valeurs  $\Delta Ci$  inférieures à 5, de préférence inférieures à 4, et mieux inférieures à 3, pour toutes les i couches composant l'empilement présentant une épaisseur supérieure à égale à 10 nm.

15

Pour les exemples selon l'invention toutes les valeurs  $\Delta Ci$  sont inférieures à 4 et la plupart sont inférieures à 3.

L'exemple comp.0 n'est pas satisfaisant car une valeur  $\Delta Ci$  est supérieure à 5.

L'exemple comp.1 n'est pas satisfaisant car deux valeurs  $\Delta Ci$  sont supérieures à 5 dont l'une supérieure à 11.

20

L'exemple comp.2 n'est pas satisfaisant car deux valeurs  $\Delta Ci$  sont supérieures ou égale à 4 dont l'une égale à 7.

L'exemple comp.3 n'est pas satisfaisant car deux valeurs  $\Delta Ci$  sont supérieures ou égales à 4. A cela s'ajoute la sélectivité trop faible de cet exemple.

25

L'exemple comp.4 n'est pas satisfaisant car deux valeurs  $\Delta Ci$  sont supérieures ou égales à 4 dont l'une égale à 7. A cela s'ajoute la sélectivité trop faible de cet exemple.

La solution proposée permet donc d'avoir à la fois une sélectivité élevée, une excellente neutralité en couleur et une sensibilité optique faible.

30

## Revendications

1. Matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comportant successivement à partir du substrat une alternance de
- 5 trois couches métalliques fonctionnelles à base d'argent dénommées en partant du substrat première, deuxième et troisième couches fonctionnelles, les épaisseurs des couches métalliques fonctionnelles en partant du substrat augmentent en fonction de l'éloignement du substrat, et de quatre revêtements diélectriques dénommés en partant du substrat M1, M2, M3 et M4 qui ont chacun une épaisseur optique  $E_{o1}$ ,  $E_{o2}$ ,
- 10  $E_{o3}$  et  $E_{o4}$ , chaque revêtement diélectrique comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements diélectriques, chaque couche métallique peut être déposée au-dessus ou au-dessous d'une couche de blocage, caractérisé en ce que :
- le rapport de l'épaisseur de la deuxième couche métallique fonctionnelle sur

15 l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle  $Ag_2/Ag_1$  est supérieur ou égal à 1,05,

  - le rapport de l'épaisseur de la troisième couche métallique fonctionnelle sur l'épaisseur de la deuxième couche métallique fonctionnelle  $Ag_3/Ag_2$  est supérieur ou égal à 1,05,

20 - les revêtements diélectriques M1 et M2 ont une épaisseur optique comprise entre 50 et 140 nm, le rapport des épaisseurs optiques de M1/M2 est compris entre 0,80 et 1,20 en incluant ces valeurs,

  - les couches de blocage ont toutes une épaisseur de 0 à 2 nm, de préférence 0 à 1 nm.
- 25 2. Matériau selon la revendication 1 caractérisé en ce que le rapport des épaisseurs optiques de M4/M1 est, par ordre de préférence croissant, inférieur ou égal à 0,95, inférieur ou égal à 0,90, inférieur à 0,85.
3. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les revêtements diélectriques M1 et M2 ont, par ordre de préférence croissant, une
- 30 épaisseur optique comprise de 50 à 140 nm, de 60 à 135 nm, de 70 à 130 nm, de 80 à 130 nm.
4. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur optique du quatrième revêtement diélectrique M4 est, par ordre de préférence croissant, comprise de 50 à 120 nm, de 60 à 100 nm, de 70 à 90 nm.
- 35 5. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les trois couches métalliques fonctionnelles satisfont les caractéristiques suivantes :

- le rapport de l'épaisseur de la deuxième couche métallique fonctionnelle sur l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle Ag2/Ag1 est compris entre 1,05 et 2,30, en incluant ces valeurs, et/ou
  - le rapport de l'épaisseur de la troisième couche métallique fonctionnelle sur l'épaisseur de la deuxième couche métallique fonctionnelle Ag3/Ag2 est compris entre 1,05 et 1,50, en incluant ces valeurs.
  - le rapport de l'épaisseur de la troisième couche métallique fonctionnelle sur l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle Ag3/Ag1 est compris entre 1,15 et 2,50, en incluant ces valeurs.
6. Matériau l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur totale de toutes les couches de blocage au contact des couches fonctionnelles est comprise entre 0,5 et 5 nm en incluant ces valeurs.
7. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'empilement comprend en partant du substrat :
- un premier revêtement diélectrique comprenant au moins une couche diélectrique à fonction barrière et une couche diélectrique à fonction stabilisante,
    - éventuellement une couche de blocage,
    - une première couche fonctionnelle,
    - éventuellement une couche de blocage,
  - un deuxième revêtement diélectrique comprenant au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante inférieure, une couche diélectrique à fonction barrière et une couche diélectrique à fonction stabilisante supérieure,
    - éventuellement une couche de blocage,
    - une deuxième couche fonctionnelle,
  - éventuellement une couche de blocage,
  - un troisième revêtement diélectrique comprenant au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante inférieure, une couche diélectrique à fonction barrière et une couche diélectrique à fonction stabilisante supérieure,
    - éventuellement une couche de blocage,
  - une troisième couche fonctionnelle,
  - éventuellement une couche de blocage,
  - un quatrième revêtement diélectrique comprenant au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante, une couche diélectrique à fonction barrière et
    - éventuellement une couche de protection.
8. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que lorsque le matériau est monté dans un double vitrage avec l'empilement positionné en face 2, le double vitrage présente :
- une sélectivité supérieure à 1,08,

- une réflexion lumineuse intérieure et extérieure inférieures à 20 %,
- une transmission lumineuse comprise entre 40 et 70%.

9. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que lorsque le matériau est monté dans un double vitrage avec l'empilement positionné en face 2, le double vitrage présente les caractéristiques colorimétriques en

- des valeurs de  $a^*$  comprise, par ordre de préférence croissant, entre -5 et +5, entre -4 et +4, entre -3 et +3, entre -2 et +2, entre -1 et +1.

- des valeurs de  $b^*$  comprise, par ordre de préférence croissant, entre -5 et +5, entre -4 et +4, entre -3 et +3, entre -2 et +2, entre -1 et +1.

10. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'empilement présente des valeurs sensibilité optique en réflexion extérieure  $\Delta C_i$  inférieures à 5, de préférence inférieures à 4, et mieux inférieures à 3, pour toutes les  $i$  couches composant l'empilement présentant une épaisseur supérieure à égale à 10 nm.

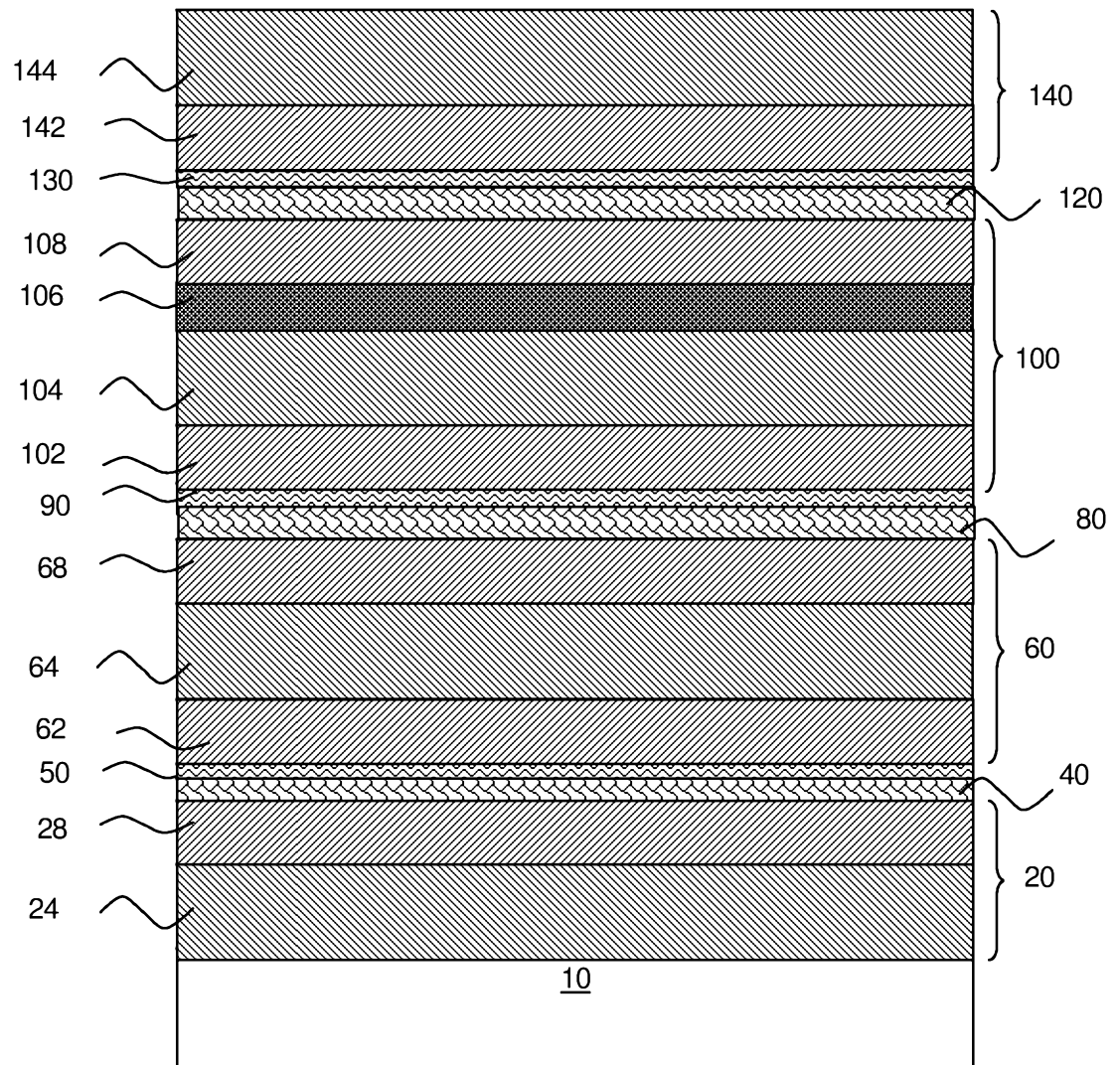
11. Vitrage comprenant au moins un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisé en qu'il est sous forme de vitrage monolithique, feuilleté ou multiple, en particulier double vitrage ou triple vitrage.

12. Vitrage multiple selon la revendication 11 comprenant le matériau et au moins un second substrat, le matériau et le second substrat sont séparés par au moins une lame de gaz intercalaire.

13. Vitrage multiple selon la revendication 12, caractérisé en ce que le vitrage est un double vitrage présentant avec l'empilement positionné en face 2 :

- une sélectivité supérieure à 1,8,
- une réflexion lumineuse intérieure et extérieure inférieures à 20 %,
- une transmission lumineuse comprise entre 40 et 70%.
- des valeurs de  $a^*$  en réflexion extérieure comprise, par ordre de préférence croissant, entre -5 et +5, entre -4 et +4, entre -3 et +3, entre -2 et +2, entre -1 et +1,
- des valeurs de  $b^*$  en réflexion extérieure comprise, par ordre de préférence croissant, entre -5 et +5, entre -4 et +4, entre -3 et +3, entre -2 et +2, entre -1 et +1.

14. Vitrage multiple selon l'une quelconque des revendications 12 à 13, caractérisé en ce que chaque couche  $i$  de l'empilement présentant une épaisseur supérieure à égale à 10 nm a une sensibilité optique  $\Delta C_i$  en réflexion extérieure inférieure à 5, de préférence inférieure à 4, et mieux inférieure à 3.





**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1852033 FA 855197**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **18-01-2019**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |            | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| FR 3005048                                      | A1         | 31-10-2014             | BR 112015026239 A2                      | 25-07-2017             |
|                                                 |            |                        | CN 104619669 A                          | 13-05-2015             |
|                                                 |            |                        | EP 2991944 A1                           | 09-03-2016             |
|                                                 |            |                        | FR 3005048 A1                           | 31-10-2014             |
|                                                 |            |                        | JP 2016520031 A                         | 11-07-2016             |
|                                                 |            |                        | KR 20160004280 A                        | 12-01-2016             |
|                                                 |            |                        | RU 2015150968 A                         | 05-06-2017             |
|                                                 |            |                        | US 2016124119 A1                        | 05-05-2016             |
|                                                 |            |                        | WO 2014177798 A1                        | 06-11-2014             |
| -----                                           |            |                        |                                         |                        |
| WO 2017006027                                   | A1         | 12-01-2017             | CN 107709263 A                          | 16-02-2018             |
|                                                 |            |                        | CO 2017012948 A2                        | 09-03-2018             |
|                                                 |            |                        | EP 3319919 A1                           | 16-05-2018             |
|                                                 |            |                        | FR 3038596 A1                           | 13-01-2017             |
|                                                 |            |                        | JP 2018519238 A                         | 19-07-2018             |
|                                                 |            |                        | KR 20180028436 A                        | 16-03-2018             |
|                                                 |            |                        | US 2018194676 A1                        | 12-07-2018             |
|                                                 |            |                        | WO 2017006027 A1                        | 12-01-2017             |
| -----                                           |            |                        |                                         |                        |
| WO 2017006029                                   | A1         | 12-01-2017             | BR 112017027577 A2                      | 28-08-2018             |
|                                                 |            |                        | CN 107709265 A                          | 16-02-2018             |
|                                                 |            |                        | CO 2017013475 A2                        | 10-04-2018             |
|                                                 |            |                        | EP 3319916 A1                           | 16-05-2018             |
|                                                 |            |                        | FR 3038597 A1                           | 13-01-2017             |
|                                                 |            |                        | JP 2018520982 A                         | 02-08-2018             |
|                                                 |            |                        | KR 20180026715 A                        | 13-03-2018             |
|                                                 |            |                        | US 2018194675 A1                        | 12-07-2018             |
| WO 2017006029 A1                                | 12-01-2017 |                        |                                         |                        |
| -----                                           |            |                        |                                         |                        |
| FR 2985724                                      | A1         | 19-07-2013             | BR 112014014359 A2                      | 13-06-2017             |
|                                                 |            |                        | CA 2858182 A1                           | 25-07-2013             |
|                                                 |            |                        | CN 104039732 A                          | 10-09-2014             |
|                                                 |            |                        | EA 201491381 A1                         | 30-10-2014             |
|                                                 |            |                        | EP 2804843 A1                           | 26-11-2014             |
|                                                 |            |                        | ES 2645615 T3                           | 07-12-2017             |
|                                                 |            |                        | FR 2985724 A1                           | 19-07-2013             |
|                                                 |            |                        | JP 6231494 B2                           | 15-11-2017             |
|                                                 |            |                        | JP 2015506331 A                         | 02-03-2015             |
|                                                 |            |                        | KR 20140124772 A                        | 27-10-2014             |
|                                                 |            |                        | PT 2804843 T                            | 31-10-2017             |
|                                                 |            |                        | US 2015004383 A1                        | 01-01-2015             |
|                                                 |            |                        | WO 2013107983 A1                        | 25-07-2013             |
| -----                                           |            |                        |                                         |                        |
| WO 2011020974                                   | A1         | 24-02-2011             | BR 112012003798 A2                      | 19-04-2016             |
|                                                 |            |                        | CA 2772129 A1                           | 24-02-2011             |
|                                                 |            |                        | CN 102574738 A                          | 11-07-2012             |

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1852033 FA 855197**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **18-01-2019**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
|                                                 |                        | EA 201270297 A1                         | 28-09-2012             |
|                                                 |                        | EP 2470483 A1                           | 04-07-2012             |
|                                                 |                        | FR 2949226 A1                           | 25-02-2011             |
|                                                 |                        | JP 5744026 B2                           | 01-07-2015             |
|                                                 |                        | JP 2013502366 A                         | 24-01-2013             |
|                                                 |                        | KR 20120094898 A                        | 27-08-2012             |
|                                                 |                        | US 2012177900 A1                        | 12-07-2012             |
|                                                 |                        | WO 2011020974 A1                        | 24-02-2011             |
|                                                 |                        | -----                                   |                        |
| WO 2011147864 A1                                | 01-12-2011             | AU 2011257245 A1                        | 20-12-2012             |
|                                                 |                        | BE 1019345 A3                           | 05-06-2012             |
|                                                 |                        | BR 112012030033 A2                      | 02-08-2016             |
|                                                 |                        | CA 2800252 A1                           | 01-12-2011             |
|                                                 |                        | CN 102918433 A                          | 06-02-2013             |
|                                                 |                        | EA 201291341 A1                         | 28-06-2013             |
|                                                 |                        | EP 2577368 A1                           | 10-04-2013             |
|                                                 |                        | JP 5864555 B2                           | 17-02-2016             |
|                                                 |                        | JP 2013532306 A                         | 15-08-2013             |
|                                                 |                        | SG 185710 A1                            | 28-12-2012             |
|                                                 |                        | US 2013057951 A1                        | 07-03-2013             |
|                                                 |                        | WO 2011147864 A1                        | 01-12-2011             |
|                                                 |                        | -----                                   |                        |