

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑭ Date de dépôt : 30.04.91.

⑮ Priorité :

⑯ Date de la mise à disposition du public de la demande : 06.11.92 Bulletin 92/45.

⑰ Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑱ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑴ Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL — FR.

⑵ Inventeur(s) : Beaufays Jean-Pierre et Halleux Jean-Marc.

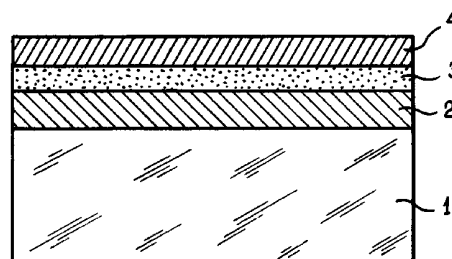
⑶ Titulaire(s) :

⑷ Mandataire : Renous Véronique Saint-Gobain Recherche.

⑸ Substrat en verre revêtu de multicouches minces métalliques pour la protection solaire.

⑹ L'invention concerne un substrat en verre (1) à multicouches minces comportant une couche fonctionnelle (3) en alliage métallique à base de chrome et de nickel déposée au-dessus d'une couche (2) à base d'oxyde d'étain et éventuellement recouverte par une couche (4) de composé métallique comme l'oxyde ou le nitrure de titane ou l'oxyde de tantale.

L'invention concerne également l'application d'un tel substrat revêtu à un vitrage de protection solaire.



5

SUBSTRAT EN VERRE REVETU DE MULTICOUCHES MINCES METALLIQUES
POUR LA PROTECTION SOLAIRE.

10

15

L'invention concerne le domaine des vitrages pour l'isolation thermique et/ou la protection solaire, et plus particulièrement un substrat en verre muni de couches minces fonctionnelles déposées sous vide.

20 Ce type de substrat à multicouches est ici destiné plus particulièrement à l'équipement des bâtiments. En effet, en agissant sur la quantité d'énergie du rayonnement solaire, il permet d'éviter, à l'intérieur des locaux, un échauffement excessif particulièrement inconfortable en
25 été, et contribue ainsi à limiter la consommation d'énergie nécessaire à la climatisation desdits locaux. Ce point est d'autant plus crucial que la tendance actuelle est d'augmenter la proportion des surfaces vitrées sur les façades des bâtiments.

30 Il existe cependant d'autres exigences pour que de tels substrats à couches soient utilisables dans le bâtiment, et tout d'abord une exigence de durabilité des couches minces, spécialement dans le cas où ils sont destinés à être utilisés comme vitrages monolithiques.

35 Il est en effet important que ce substrat revêtu de couches minces soit utilisable éventuellement en vitrage monolithique. Cela signifie que les couches minces doivent se révéler résistantes dans le temps, même sans que celles-ci soient protégées comme ce serait le cas à

l'intérieur d'un vitrage feuilleté ou d'un vitrage multiple type double vitrage. Or, en vitrage monolithique, les couches minces utilisées en face 2, c'est-à-dire du côté intérieur au local, sont directement soumises à des agressions aussi bien d'ordre mécanique, par exemple par frottement créant des rayures entraînant des défauts d'aspect aussi bien vus en transmission qu'en réflexion, qu'à des agressions d'ordre chimique, par exemple au contact de l'humidité et/ou de la pollution de l'atmosphère ambiante ou lorsqu'on nettoie le vitrage avec des produits chimiques.

On ne doit pas non plus négliger une exigence d'ordre esthétique : il est souhaitable que le vitrage en réflexion côté verre puisse présenter des teintes diversifiées et notamment plutôt douces, pastel.

Il n'est pas nécessaire usuellement d'avoir, pour le bâtiment, des vitrages à très haute transmission lumineuse comme cela peut être le cas pour l'automobile, pour les pare-brise par exemple, mais il est néanmoins intéressant de pouvoir proposer des vitrages ayant différents niveaux de transmission lumineuse.

Quant au procédé d'obtention des couches minces, les techniques de dépôt sous vide, notamment utilisant la pulvérisation cathodique, sont bien connues et permettent de bien maîtriser les performances optiques des couches obtenues. On connaît en particulier celles qui s'effectuent en présence d'un champ magnétique qui multiplie les chocs des ions sur la cible et accélère le dépôt. On peut citer par exemple le brevet DE-24 63 431 C2, qui présente un tel procédé utilisant un magnétron planar, et le brevet US-4 116 806, qui utilise une cible en forme de courroie dite "belt track".

De même on connaît les techniques de pulvérisation cathodique réactive qui permettent d'obtenir une couche mince en faisant réagir le matériau de la cible avec un gaz du plasma, le brevet US-3 907 660 présente ainsi une telle méthode pour le dépôt d'oxyde métallique sur du verre.

Parmi les couches minces métalliques et autres agissant sur le rayonnement solaire, notamment en diminuant la

transmission énergétique T_E aussi bien par absorption que par réflexion, on connaît des couches à base d'alliage de chrome-nickel ou de fer-chrome-nickel. Ainsi le brevet US-4 022 947 présente plus particulièrement un substrat en verre muni d'une couche faite à partir de l'un de ces alliages et d'une couche de l'oxyde correspondant audit alliage. Cette couche d'oxyde est placée soit sur la couche fonctionnelle, elle-même déposée sur le substrat, soit entre le substrat et ladite couche fonctionnelle. Dans le premier cas, elle a un rôle essentiellement protecteur, mais sans que soit chiffrée cette protection. Dans le deuxième cas, elle a un rôle essentiellement interférentiel pour modifier la coloration côté verre, mais sans en indiquer l'intensité.

Le but de l'invention est donc l'obtention d'un substrat à multicouches minces, remplissant efficacement une fonction de protection solaire, très résistant du côté de ces couches à la fois mécaniquement et chimiquement, et offrant une palette de colorations et de puretés de teinte en réflexion côté verre diversifiées.

Selon l'invention, le substrat en verre comporte une couche fonctionnelle en alliage métallique essentiellement à base de chrome et de nickel. L'alliage peut contenir en outre notamment du fer et appartenir ainsi à la famille des aciers inoxydables (par exemple l'acier 316 L norme A.I.S.I.). De préférence, ledit alliage est nitruré, ce qui lui confère une plus grande résistance mécanique. Son épaisseur est variable, comprise entre 10 et 100 nm. En effet, c'est cette couche qui donne au vitrage final ses propriétés de protection solaire, en diminuant la valeur de T_E .

Il est à noter qu'avec ce type de couche, il est impossible d'agir sur ce facteur T_E sans agir également sur le facteur de transmission lumineuse T_L , dans la mesure où plus de 50 % de l'énergie solaire se trouve dans la gamme des longueurs d'onde comprises entre 0,38 et 0,78 nm, c'est-à-dire dans le domaine du visible. Cela amène, suivant l'épaisseur de la couche d'alliage utilisé, à proposer des vitrages ayant différents "couples" de valeur T_L

et T_E , correspondant chacun à un compromis judicieux entre une visibilité en transmission suffisante pour un confort thermique acceptable, ne serait-ce qu'en fonction de la latitude des pays auxquels les vitrages finals sont destinés.

On choisit avantageusement un alliage à base de nickel-chrome car il est d'une mise en oeuvre facile et d'un coût modéré. Le rapport massique du nickel et du chrome est de préférence de l'ordre de 55/45 lorsque l'alliage est essentiellement à base de nickel et de chrome.

Cette couche à base de métal et/ou composés métalliques selon l'invention est placée sur une couche d'oxyde métallique que l'on désignera par le terme de "sous-couche" qui, elle, est déposée directement sur le substrat en verre. Elle est de préférence revêtue d'une autre couche de composé métallique que l'on désignera par le terme de "sur-couche".

La sous-couche est avantageusement à base d'oxyde de d'étain SnO_2 , son épaisseur est comprise entre 10 et 220 nm.

Une variante de l'invention consiste à ce que cette sous-couche soit disposée entre deux couches d'oxyde métallique à fonction d'"accrochage". Ces deux couches sont notamment en oxyde de titane et de préférence toutes deux très minces, c'est-à-dire ayant une épaisseur inférieure à 10 nm.

Cette sous-couche a une triple fonction : outre le fait qu'elle favorise l'adhérence de la couche fonctionnelle au substrat, son épaisseur significative lui confère un rôle interférentiel pour agir sur l'aspect en réflexion lumineuse du vitrage, mais aussi un rôle primordial quant à la tenue physico-chimique de l'ensemble de l'empilement des couches. En effet, de manière surprenante, les auteurs de la présente invention ont mis en évidence, comme cité en exemple ultérieurement, le fait que la nature de la sous-couche n'est pas indifférente vis-à-vis du comportement face aux agressions, notamment d'ordre chimique, de l'ensemble de l'empilement.

Ainsi, si la sous-couche n'est pas choisie de manière

adéquate, il peut apparaître une corrosion chimique au niveau de la sous-couche, et plus particulièrement à l'interface verre/sous-couche, ladite corrosion se traduisant par la destruction localisée de la sous-couche et de ce fait entraînant le décollement des couches supérieures. Or très avantageusement, l'oxyde d'étain est particulièrement résistant chimiquement tant à l'humidité qu'à la pollution et est donc parfaitement apte à remplir cette fonction.

La sur-couche, si elle est présente, est un composé métallique, notamment oxyde ou nitrure, et de préférence en oxyde ou nitrure de titane TiO_2 ou TIN ou en oxyde de tantale Ta_2O_5 . Cette sur-couche a une fonction primordiale de protection d'ordre mécanique et chimique de la couche fonctionnelle qu'elle recouvre. Suivant son épaisseur ainsi que celle de la couche fonctionnelle, elle peut également avoir un rôle interférentiel et contribuer ainsi à l'aspect en réflexion du vitrage. Son épaisseur est au maximum de 50 nm et de préférence d'au moins 5 nm. Cependant, suivant les caractéristiques spectrophotométriques recherchées et les performances minimales requises pour l'application, on peut également envisager de supprimer cette sur-couche et donc d'avoir un empilement limité à deux couches : la sous-couche et la couche fonctionnelle.

Le substrat muni de ces couches minces est donc utilisable aussi bien en vitrage monolithique en face 2 qu'associé à un autre substrat. On l'utilise avantageusement dans le bâtiment et dans l'automobile pour les surfaces vitrées n'exigeant pas des T_L très élevées.

Les détails de caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent de la description détaillée du substrat à couches minces selon l'invention, faite en référence au dessin annexé qui représente :

- Figure 1 : un schéma simplifié d'un substrat en verre à couches minces selon l'invention.

Par souci de clarté, les rapports d'épaisseurs n'ont pas été respectés.

On précise que tous ces dépôts de couches minces se font un à un sur le substrat de préférence par la technique de pulvérisation cathodique à magnétron en atmosphère

réactive, mais pourraient être effectués par toute technique de dépôt sous vide permettant une bonne maîtrise des épaisseurs des couches déposées.

Les substrats 1 en verre silico-sodo-calcique, notamment flotté, sont introduits par un système de sas dans la chambre de pulvérisation de l'installation de dépôt. Cette chambre de pulvérisation est équipée de cathodes avec cibles en matériaux correspondant aux dépôts à effectuer.

Dans le cas où la sous-couche 2 est en oxyde d'étain SnO_2 , la couche fonctionnelle 3 en alliage à base de nickel-chrome nitruré et la sur-couche 4 en oxyde de titane TiO_2 , les trois dépôts se font par passages successifs du substrat sous une cible en étain en atmosphère contrôlée constituée essentiellement d'argon et d'oxygène, puis sous une cible en alliage nickel-chrome en atmosphère contrôlée d'argon et d'azote, puis sous une cible en titane de nouveau en atmosphère contrôlée d'argon et d'oxygène.

Pour le dépôt de la couche fonctionnelle, le contrôle du pourcentage d'argon par rapport à celui de l'azote permet de maîtriser le taux de nitruration de la couche déposée.

De manière connue, les puissances appliquées à chacune des cathodes ainsi que la vitesse de défilement du substrat sont ajustées de manière à obtenir les épaisseurs souhaitées pour les couches. Cependant, on n'indiquera pas dans tous les exemples exhaustivement les épaisseurs exactes de la couche fonctionnelle 3, dans la mesure où, de manière bien connue du spécialiste travaillant sur des installations de dépôt de couches sous vide, le but est de contrôler parfaitement les conditions de dépôt, qui varient pour chaque type d'installation, afin d'obtenir très précisément la transmission lumineuse T_L voulue, sans pour autant déterminer systématiquement très exactement l'épaisseur de la couche qui permet d'avoir cette valeur de T_L .

On précise tout d'abord que l'on apprécie l'aspect en réflexion extérieure du substrat muni des couches selon l'invention par trois valeurs : la valeur de la réflexion lumineuse extérieure, côté verre, R_1L donnée par la

configuration du spectre en réflexion dans le visible dudit substrat compte-tenu de la sensibilité de l'oeil et d'une source lumineuse normalisée désignée par le terme illuminant D_{65} , la valeur de la longueur d'onde dominante

- 5 $\lambda_{\text{dom}} (R_1L)$ en nanomètres indiquant la couleur en réflexion, et la pureté d'excitation $pe(R_1L)$ indiquant la "saturation" de cette couleur.

La valeur de la réflexion lumineuse côté intérieur, du côté des couches minces, quant à elle, est notée par la
10 suite R_2L .

De plus, on précise dès à présent les tests utilisés pour apprécier la résistance mécanique de l'empilement de couches minces selon l'invention :

- les tests d'abrasion permettant d'évaluer la résistance
15 mécanique des couches sont effectués à l'aide de meules faites de poudre abrasive noyée dans un élastomère. La machine est fabriquée par la Société Taber Instrument Corporation aux Etats-Unis. Il s'agit du modèle 174, "Standard Abrasion Tester", les meules sont de type CS10F chargées de
20 500 grammes. Chaque échantillon est soumis à 300 rotations, on mesure sa transmission lumineuse globale τ à une longueur d'onde de 550 nm avant (τ_0) et après (τ_{300}) abrasion. L'usure à l'abrasion est mesurée par la grandeur U :

$$25 \quad U = \frac{\tau_{300} - \tau_0}{100}$$

Les tests de résistance chimique normalisés effectués sont les suivants :

- les tests de résistance au contact de brouillards salin
30 neutre et salin cuproacétique répondent à la norme DIN 50021. Ils consistent notamment à mesurer la durée qui s'écoule (en jours) jusqu'au moment où le premier défaut apparaît dans l'empilement de couches minces, quand celui-ci est soumis aux atmosphères normalisées corres-
35 pondant aux deux tests.
- le test de résistance au dioxyde de soufre SO_2 répond à la norme DIN 50018. Sur le même principe que les deux tests précédents, il détermine la durée (en cycles de 8 heures) qui s'écoule jusqu'à l'apparition du premier défaut.

EXEMPLES 1 A 5

La première série d'exemples non limitatifs 1 à 4 concerne un substrat à couches minces présentant une réflexion dans le visible du côté du verre colorée en bleu.

5 La cible métallique utilisée pour obtenir la couche 3 fonctionnelle est en INCONEL 671 selon le standard ASTM. On choisit ici de préférence une cible frittée, obtenue à partir de poudres de nickel et de chrome dans les proportions appropriées. De cette manière, on obtient des
10 "grains" de diamètres assez petits pour obtenir une pulvérisation uniforme.

Une interdiffusion homogène entre les deux poudres doit être de plus réalisée afin d'obtenir une cible non magnétique.

15 Le substrat 1 est en verre silico-sodo-calcique clair flotté de 6 mm d'épaisseur.

On adapte l'épaisseur de la couche 3 dans chacun des exemples afin d'obtenir la valeur de T_L voulue. Ici, comme dans les exemples suivants 6 et 7, elle est comprise entre
20 10 et 100 nm.

Les épaisseurs en nanomètres de la sous-couche 2 en SnO_2 , de la couche fonctionnelle 3, de la sur-couche 4 en TiO_2 , ainsi que la transmission lumineuse T_L de l'ensemble substrat/multicouches sont indiquées ci-dessous :

25	EXEMPLES	(2) SnO_2	(3) NiCrN_x	(4) TiO_2	T_L
	----- -----				
	1	85± 5	15	10	35 %
	2	85± 5	28	10	19 %
	3	85± 5	36	10	14 %
30	4	85± 5	45	10	8 %

On constate qu'en faisant varier l'épaisseur de la couche fonctionnelle 3 dans la fourchette d'épaisseurs précédemment indiquée, on peut obtenir une gamme large de transmissions lumineuses T_L .

35 Afin de mettre en évidence les bonnes performances face aux corrosions mécaniques et chimiques des substrats recouverts selon l'invention, on a comparé ces 4 exemples, et plus particulièrement l'exemple 2, avec un exemple 5 constitué d'un empilement similaire de trois couches oxyde

métallique-alliage métallique nitruré-oxyde métallique sur un même substrat, dont les caractéristiques sont les suivantes :

- 5 sous-couche (2) : mélange d'oxyde de zinc et d'étain,
de 84 nm
- couche (3) : acier inoxydable 316 norme A.I.S.I.,
de 22 nm
- sur-couche (4) : oxyde de titane, de 10 nm.

10 Les caractéristiques photométriques des exemples 2 et 5 sont proches, sachant que la dernière colonne du tableau suivant indique la couleur en réflexion du côté du substrat:

EX.	T _L	R ₁ L	R ₂ L	T _E	λ _{dom} (R ₁ L)	pe(R ₁ L)	coul.R ₁ L
15 2	19,5 %	17,7 %	38,6 %	18 %	481	25,9 %	bleu
5	20 %	17 %	43 %	17 %	480	22 %	bleu

20 Dans les deux cas, on obtient en R₁L une couleur bleu pastel. Par contre, la valeur de R₂L de l'exemple 2 est inférieure à celle de l'exemple 5, ce qui est un avantage significatif : Ainsi, le substrat selon l'exemple 2, installé en vitrage monolithique dans un local, a une réflexion modérée du côté des couches minces, c'est-à-dire à l'intérieur dudit local, ce qui permet de limiter l'effet "miroir" en cas de faible éclairement extérieur et forte

25 luminosité intérieure.

Par contre, les tests de corrosion des deux substrats monolithiques recouverts donnent des résultats très différents :

EX.	abrasion	brouillard salin	brouillard cupro-acétique	dioxyde de soufre
30 2	1,0	> 35	> 35	> 5
5	3,7	21	1	1

35 La faiblesse des résultats aux tests chimiques de l'exemple 5 semble exclure son utilisation en vitrage monolithique dans des conditions extrêmes d'humidité et/ou de pollution.

Par contre, l'empilement de l'exemple 2 selon l'invention présente une excellente résistance chimique, qui

met en évidence l'effet conjugué surprenant d'une sous-couche en SnO_2 résistante et d'une couche fonctionnelle nitrurée, ce qui permettrait d'utiliser un substrat avec ce type d'empilement en vitrage monolithique en face 2, 5
quelles que soient les conditions d'utilisation et/ou climatiques auxquelles ledit vitrage est normalement soumis.

EXEMPLES 6 ET 7

Cette deuxième série d'exemples concerne un substrat dont les trois couches minces sont exactement de même nature que dans les exemples 1 à 4 précédents, mais il présente en réflexion R_L une coloration bronze pour une valeur de T_L d'environ 20 %.

Les épaisseurs des couches minces 2 et 4 selon l'invention sont les suivantes :

EX.	(2) SnO_2	(4) TiO_2	T_L	T_E	couleur (R_L)
6	30	10	19 %	20 %	bronze soutenu
7	10	10	19 %	20 %	bronze clair

En ne modifiant que l'épaisseur de la sous-couche, on permet ainsi de diversifier la gamme de couleurs pastel en réflexion R_L , en maintenant une valeur de T_L à peu près constante.

Il va de soi, alors, qu'en modifiant à la fois l'épaisseur de la sous-couche et celle de la couche fonctionnelle, on obtient des substrats à couches minces de 25
différentes couleurs en réflexion R_L et, pour chacune de ces couleurs, différentes transmissions lumineuses T_L et transmissions énergétiques T_E .

30

35

REVENDICATIONS

1. Substrat en verre (1) à multicouches minces comportant une couche fonctionnelle (3) à base de chrome et de nickel, **caractérisé en ce que** cette couche (3) est déposée
5 au dessus d'une couche (2) à base d'oxyde d'étain.

2. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la couche (3) fonctionnelle est recouverte d'une couche (4) en composé métallique en oxyde de tantale.

3. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la couche (3) fonctionnelle est recouverte d'une
10 couche (4) en composé métallique en oxyde de titane.

4. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la couche (3) fonctionnelle est recouverte d'une couche (4) en composé métallique en nitrure de titane.

5. Substrat selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la couche (2) d'oxyde d'étain est disposée entre deux couches minces chacune à base d'oxyde de titane, de préférence d'épaisseur inférieure à 10 nm.
15

6. Substrat selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la couche fonctionnelle (3) est nitrurée.
20

7. Substrat selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la couche fonctionnelle (3) est à base de nickel-chrome en proportion massique de l'ordre de
25 55/45.

8. Substrat selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la couche fonctionnelle (3) contient également du fer et appartient à la famille des aciers inoxydables.

9. Substrat selon une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** l'épaisseur de la couche (3) fonctionnelle est comprise entre 10 et 100 nm.
30

10. Substrat selon une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** l'épaisseur de la couche (2) en oxyde d'étain est comprise entre 10 et 220 nm.
35

11. Substrat selon une des revendications 2, 3 ou 4, et l'une des revendications 5 à 10, **caractérisé en ce que** l'épaisseur de la couche (4) en composé métallique recouvrant la couche (3) fonctionnelle est comprise entre 5 et

50 nm.

12. Substrat selon la revendication 3 et l'une des revendications 5 à 11, **caractérisé en ce que** sont déposés sur le substrat (1) en verre clair flotté de 6 mm respectivement une couche (2) d'oxyde d'étain de 80 nm d'épaisseur puis une couche (3) de NiCr nitruré 55/45 en proportion massique, puis une couche (4) d'oxyde de titane de 10 nm d'épaisseur, l'épaisseur de la couche (3) en NiCr nitruré étant adaptée afin que le substrat muni de ces trois couches présente une transmission lumineuse T_L d'environ 19 %.

13. Substrat selon une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** les couches non purement métalliques sont obtenues par pulvérisation cathodique réactive sous vide assistée par champ magnétique, les oxydes métalliques en présence d'oxygène, et les couches fonctionnelles nitrurées et/ou de nitrures en présence d'azote.

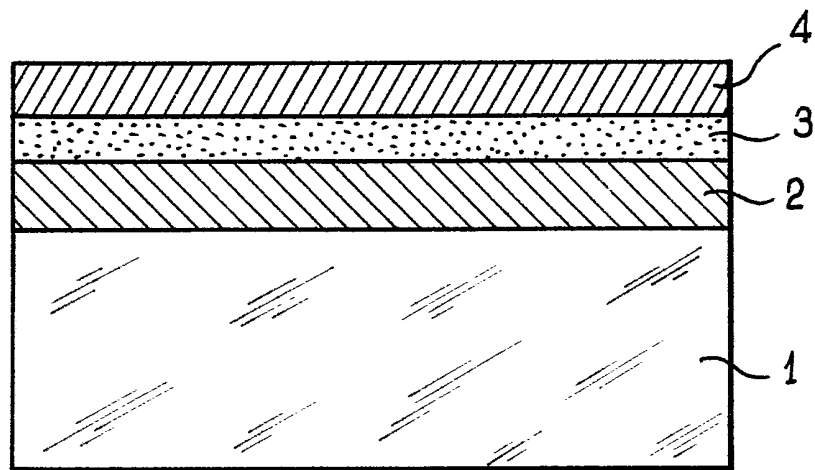
14. Application du substrat selon une des revendications 1 à 13 à un vitrage de protection solaire destiné au bâtiment ou à l'automobile.

25

30

35

1 / 1

FIG. 1

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9105330
FA 456206

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 386 993 (GUARDIAN INDUSTRIES CORP.)	1, 9-11, 13, 14
Y	* revendications 1-13, 32-34 *	2, 3, 6-8, 12
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 402 (C-633)(3750) 6 Septembre 1989 & JP-A-01 145 351 (ASAHI GLASS CO.) 7 Juin 1989 * abrégé *	2, 6
Y	GB-A-2 138 026 (LEYBOLD-HERAEUS GMBH.) * page 2, ligne 27 - ligne 42; revendications *	3, 6, 12
Y	EP-A-0 239 280 (R.G. GORDON) * revendications *	6
Y	EP-A-0 404 282 (FLACHGLAS AG.) * revendications *	7, 8
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C03C
Date d'achèvement de la recherche 04 DECEMBRE 1991		Examineur VAN BOMMEL L.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		