

BREVET D'INVENTION

ROYAUME DE BELGIQUE

NUMERO DE PUBLICATION : 1019641A3

SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE

NUMERO DE DEPOT : 2010/0157

Classif. Internat. : C03C

Date de délivrance le : 04 Septembre 2012

Office de la Propriété intellectuelle

Le Ministre de l'Economie,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 10 Mars 2010 à 16H05 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE :

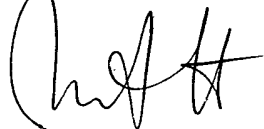
Article unique.-Il est délivré à : AGC Glass Europe
Chaussée de La Hulpe 166, B-1170 BRUXELLES / WATERMAEL-BOITSFORT(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : BOUVY Jacques, AGC GLASS EUROPE - R&D CENTRE, Rue de l'Aurore 2 - B 6040 Jumet.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : VITRAGE A REFLEXION ELEVEE.

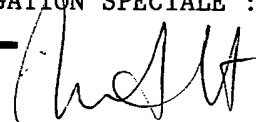
ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour Expédition certifiée conforme



Bruxelles, le 04 Septembre 2012
PAR DELEGATION SPECIALE :

PETIT M.
Attaché


M. PETIT
Attaché

.be

Vitrage à réflexion élevée

La présente invention concerne des vitrages qui présentent une réflexion élevée dans le domaine visible tout en conservant une part significative de transmission.

Les vitrages en question sont utiles notamment pour limiter l'apport énergétique naturel notamment dans les bâtiments exposés à un ensoleillement important. La limitation de l'apport énergétique permet d'économiser le recours à la climatisation. Les vitrages en question sont aussi caractérisé par leur « facteur solaire » grandeur désignant le rapport de l'énergie à la fois transmise à travers le vitrage et réémise par celui-ci vers l'intérieur, après absorption, à l'énergie totale incidente.

Des vitrages de ce type sont le plus souvent constitués en revêtant la feuille de verre d'une couche, ou d'un système de couches dites « dures ». Ces couches sont traditionnellement déposées par pyrolyse sur le verre chaud immédiatement après formation de la feuille. Le plus usuel est de procéder à la pyrolyse « en ligne » c'est-à-dire sur le site même de production du verre. Le ruban de verre constitué sur la ligne « float » est revêtu alors qu'il est encore à haute température.

Une particularité reconnue des produits obtenus par pyrolyse, est qu'ils sont relativement durs. Ils résistent bien à la fois aux agressions chimiques et mécaniques. Pour cette raison ils sont commodément utilisés, éventuellement en exposant la face revêtue aux aléas externes. Cette particularité distingue les couches obtenues par pyrolyse de celles produites par les techniques de dépôts sous vide par pulvérisation cathodique, ces deux types de techniques constituant les deux voies les plus largement utilisées pour la production de couches minces sur un support verrier.

Par opposition les couches obtenues par pulvérisation cathodique sous vide sont dites « tendres ». Leur résistance mécanique ou

chimique insuffisante fait que ces couches sont essentiellement utilisées dans des configurations où elles ne sont pas exposées à ces agressions. C'est le cas dans les vitrages multiples. Dans ces vitrages les couches sont tournées vers les espaces situés entre les feuilles.

- 5 Si l'utilisation de couches pyrolytiques est techniquement satisfaisante, elle est cependant liée étroitement à la disponibilité de précurseurs spécifiques adaptés. Les précurseurs disponibles ne permettent pas de produire l'ensemble des couches accessibles. Plus encore la mise en œuvre des techniques de pyrolyse impose la présence d'installations spécifiques très
- 10 lourdes qui doivent s'intégrer aux lignes de production lesquelles, par nature et par souci d'économie d'échelle, sont nécessairement en nombre limité et donc géographiquement distribuées de manière discrète sur les territoires auxquels ces produits sont destinés.

- 15 Les installations de revêtement par pulvérisation cathodique sous vide sont indépendantes de celle de fabrication du verre. Les opérations de revêtement par ces techniques sont conduites "en reprise" selon la terminologie usuelle, autrement dit sur du verre qui a été fabriqué antérieurement et qui entre temps peut avoir été stocké, transporté, redécoupé etc.

- 20 Pour des raisons de logistiques notamment, la possibilité de fournir des vitrages revêtus par pulvérisation cathodique offrant les qualités des produits obtenus par pyrolyse est un but de l'invention. Il est nécessaire bien évidemment que le coût de production de ces vitrages reste comparable à celui des vitrages revêtus par pyrolyse.

- 25 Des couches déposées par pulvérisation cathodique sous vide et qui conduisent à des facteurs solaires intéressants sont connues. C'est en particulier le cas de couches d'oxyde de titane. Ces couches montrent cependant, comme indiqué précédemment, une résistance mécanique

insuffisante pour pouvoir être utilisées hors des faces non exposées des vitrages considérés.

Les inventeurs ont montré qu'un choix bien spécifique des matériaux constituant ces couches déposées par pulvérisation cathodique permettait d'atteindre les exigences de résistance indiquées. Les inventeurs ont aussi montré que par un choix approprié des systèmes de couches, il est possible également de soumettre les vitrages en question à des traitements thermiques ultérieurs vigoureux, tels que des traitements de bombage ou de trempe sans pour autant altérer les caractéristiques essentielles conférées par ces couches.

Les systèmes de couches, considérés selon l'invention ne contiennent pas de couche de type métallique réfléchissant les infrarouges, notamment de couches à base d'argent, les systèmes comportant ces couches à base d'argent montrant systématiquement une fragilité certaine aux agressions extérieures.

Le but de l'invention est de fournir des vitrages répondant aux exigences énoncées ci-dessus.

Les inventeurs ont montré que ce but pouvait être atteint par des vitrages tels que définis à la revendication 1. Il est remarquable que les couches comprenant de l'oxyde de titane associé à d'autres oxydes permettent d'atteindre les caractéristiques recherchées notamment de résistance, alors que des couches d'oxyde de titane seul, comme indiqué précédemment, sont insuffisamment résistantes. Par ailleurs les propriétés réfléchissantes propres à l'oxyde de titane peuvent être maintenues dans une large mesure, par l'association de la couche présentant une bonne résistance mécanique, avec une ou plusieurs couches à fort indice de réfraction.

Les raisons de la qualité des couches à base d'oxyde de titane utilisées selon l'invention ne sont pas parfaitement élucidées. Il est probable que le fait de déposer une couche composée d'oxyde mixte de titane et un autre métal conduit à une modification de la structure de la couche. La formation des cristaux est certainement modifiée. La présence de deux constituants, ou plus, dont les caractéristiques cristallographiques ne sont pas les mêmes, conduit à une croissance bien spécifique, probablement en évitant notamment la formation de structures plus fragiles comme les colonnes.

Une certaine variété d'oxydes est susceptible d'être associée à l'oxyde de titane dans cette couche d'oxydes mixtes. Parmi les oxydes utilisables figurent notamment ceux des composés suivants : Al, Zr, Hf, Nb, V, Ta, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Si. Parmi ceux-ci des oxydes préférés sont notamment ceux de Al, Zr, Hf, Nb, et tout particulièrement l'oxyde de Zr.

Les oxydes mixtes utilisés selon l'invention sont des oxydes mixtes de Ti et d'un autre des éléments indiqués ci-dessus. Il s'y ajoute cependant souvent un ou plusieurs éléments en proportions limitées, en général moins de 8% en poids et le plus souvent moins de 5%. Il s'agit notamment de dopants dont le rôle est principalement d'améliorer la fabrication et/ou la mise en oeuvre des cathodes dans la production des couches dans les techniques de dépôt sous vide. Ces éléments traditionnellement sont destinés notamment à améliorer la conductibilité des matériaux constituant des cathodes tels que : Ti, Al. Il peut aussi s'agir de composés stabilisant certains constituants tels que Ca, Mg, ou encore d'éléments qui apparaissent comme indissociables d'autres lors de la préparation. C'est le cas des lanthanides comme l'oxyde d'yttrium ou de celui de hafnium.

De façon particulièrement avantageuse l'oxyde de zirconium inclus dans la couche d'oxydes mixtes à base d'oxyde de titane est présent à raison de 25 à 60% en poids et de préférence de 40 à 55%. L'oxyde de zirconium est particulièrement avantageux dans la

mesure où, en plus de conférer les propriétés de résistance recherchées, son indice de réfraction étant proche de celui de l'oxyde de titane les propriétés optiques des vitrages revêtus, et notamment la réflexion, sont aussi voisines de celles que l'on observe avec l'oxyde de titane.

5 La résistance de la couche à base d'oxyde de titane dépend de sa composition, elle dépend aussi de son épaisseur. Si une augmentation d'épaisseur s'accompagne d'une résistance accrue, au-delà d'un certain seuil l'amélioration n'est pas significative, le coût supplémentaire pour un dépôt plus épais devient inutile.

10 De préférence la couche à base d'oxyde de titane selon l'invention présente une épaisseur comprise entre 25 et 900Å, de préférence entre 50 et 500Å, et avantageusement de 100 à 350Å.

15 Le choix de l'épaisseur de la couche à base d'oxyde de titane dépend aussi des autres couches à fort indice de réfraction. Ces épaisseurs sont telles que les conditions sur la réflexion soient satisfaites. Pour les vitrages selon l'invention, de façon générale la réflexion est d'au moins 15% lorsque le système de couches est appliqué sur du verre clair de 4mm d'épaisseur. Dans les mêmes conditions, elle est avantageusement comprise entre 20 et 40%.

20 La couche d'oxyde mixte à base d'oxyde de titane, dans le système de couches dans lequel elle est incluse, et en particulier son indice de réfraction, contribue à la réflexion mais aussi aux autres grandeurs optiques obtenues, notamment la transmission lumineuse. Pour les vitrages selon l'invention la transmission lumineuse est de
25 préférence d'au moins 60%. La lumière absorbée par le vitrage reste relativement peu élevée. Elle est avantageusement inférieure à 20% et de préférence inférieure à 10%.

La réflexion dans les systèmes de couches selon l'invention dépend pour partie de la couche d'oxyde mixte à base d'oxyde de

titane mais aussi de la, ou des couches à fort indice sous-jacentes. Une couche à fort indice particulièrement préférée est une couche d'oxyde de titane. A titre indicatif les couches comportant en association des oxyde de titane et de zirconium (50% d'oxyde de titane, 46% en poids d'oxyde de zirconium, le reste d'oxyde d'yttrium) déposées sous vide ont un indice de l'ordre de 2,35. Les couches de TiO_2 , stoechiométriques ou non -ces dernières notées habituellement TXO- couches qui peuvent être obtenues notamment en utilisant des cathodes céramiques, ont un indice de l'ordre de 2,45-2,50. La combinaison d'une couche de TiO_2 ou TXO, ou encore une couche d'oxy-nitride de titane à faible teneur en azote (rapport atomique N/O inférieur à 10%), avec une couche d'oxyde mixte à base d'oxyde de titane permet donc de bénéficier simultanément d'une bonne résistance conférée par cette dernière couche, et globalement d'un indice plus élevé.

Dans les vitrages selon l'invention les couches à fort indice de réfraction (supérieur à 2,2) et d'oxyde mixte à base d'oxyde de titane peuvent être associées à d'autres couches pour en améliorer les propriétés ou conférer des propriétés que les premières ne présenteraient pas ou pas à un degré approprié à l'utilisation envisagée.

La mise en œuvre des vitrages selon l'invention peut intervenir sans autre modification que la mise aux dimensions souhaitées et l'introduction dans des châssis. Les vitrages en question dans ce cas sont essentiellement plans. La nécessité de la mise aux dimensions après le revêtement, fait que les feuilles de verre entrant dans la composition de ces vitrages ne sont pas soumises préalablement à un traitement thermique. Les traitements thermiques en question en assurant la présence de contraintes, confèrent aux vitrages des propriétés mécaniques assurant à la fois une meilleure résistance au choc et surtout, en cas de choc violent, fait que ces vitrages se brisent en multiples fragments de petites dimensions.

Lorsque que l'on souhaite disposer de vitrages soit incurvés soit trempés, il est nécessaire de passer par un traitement thermique à température élevée postérieurement à l'application de couches. Ces traitements conduisent les vitrages à des températures qui
5 dépassent 550°C et souvent 600°C, et ceci pendant un temps plus ou moins long. Dans le cas de l'incurvation ou du bombage, la transformation peut ainsi nécessiter de maintenir ces températures pendant plusieurs minutes compte tenu notamment de l'inertie thermique du verre. Le temps de maintien à ces températures peut
10 atteindre 5 minutes ou plus selon les techniques mises en œuvre et l'épaisseur des feuilles traitées.

Les traitements thermiques de type trempe ou bombage sont connus pour être susceptibles d'altérer les couches minces déposées sur les feuilles de verre. Indépendamment des altérations qui
15 peuvent apparaître dans la structure de certaines couches en raison même de la température, le substrat verrier peut aussi induire des modifications indésirables.

Globalement les couches considérées selon l'invention, ne subissent pas de changement de structure préjudiciable dans les
20 conditions de ces traitements thermiques. La structure des couches demeure sensiblement inchangée. Mais les feuilles de verre de type silico-sodo-calcique, autrement dit les verres les plus usuels, soumises à des températures élevées peuvent conduire à une altération des couches dont elles sont revêtues. Aux températures considérées les
25 constituants alcalins de ces verres sont susceptibles de migrer et de diffuser dans les couches au contact du verre. La diffusion de ces éléments mobiles entraîne souvent l'apparition d'un voile ("haze") plus ou moins prononcé.

L'apparition du voile correspond à un mécanisme de diffusion lumineuse dû à la présence des éléments étrangers à la structure des couches.

5 En pratique les produits utilisés doivent être bien transparents. La proportion de lumière diffusée par rapport à la lumière transmise ne doit pas excéder 2% et de préférence pas 1%. Ces limites peuvent être dépassées si aucune précaution n'est prise pour protéger les couches utilisées selon l'invention.

10 Pour prévenir les phénomènes de diffusion, notamment celle des ions alcalins du verre, il est connu de disposer des couches qui s'opposent au passage de ces ions, couches qui sont interposées entre le substrat et la ou les couches à protéger. Des couches de protection de ce type sont notamment les couches de SiO_2 . Si la qualité de barrière des couches SiO_2 est bien connue, leur production par
15 pulvérisation cathodique reste relativement coûteuse. Dans la mesure où il est souhaitable de procéder au dépôt de l'ensemble des couches de la même manière et dans un seul passage, il peut être préférable de substituer aux couches de silice des couches présentant des propriétés analogues mais plus faciles à réaliser.

20 Des sous-couches "barrière" préférées utilisées pour améliorer la protection contre la diffusion d'ions alcalins depuis la feuille de verre sont par exemple constituées d'au moins un des composés du silicium : oxyde (SiO_2), nitrure (Si_3N_4), oxy-nitrure (SiON); ou des oxydes de SnO_2 et oxydes composés d'étain et de zinc, ou encore le TiO_2 éventuellement sous-
25 stoechiométrique ou éventuellement sous forme d'oxy-nitrure contenant une faible teneur en azote (N/O inférieur à 10%).

Lorsqu'on utilise une couche à base d'oxyde d'étain elle comprend au moins 30% et de préférence au moins 40% en poids d'oxyde d'étain.

La couche à base d'oxyde d'étain est de préférence une couche d'oxyde mixte d'étain et de zinc. La combinaison des deux offre l'avantage, en plus d'un taux de dépôt élevé par les techniques de pulvérisation cathodique, de conduire à des couches dont la structure est bien stable dans les traitements thermiques considérés.

L'oxyde de zinc seul n'est pas souhaitable comme couche faisant obstacle à la diffusion en raison de sa tendance à constituer des structures colonnaires, en particulier lorsque son épaisseur dépasse une dizaine de nanomètres, structures qui sont peu efficaces contre les phénomènes de diffusion.

Les oxydes mixtes de zinc et d'étain préviennent la formation de structures colonnaires pour autant que la teneur en étain reste suffisante.

La présence d'une couche faisant obstacle à la diffusion des constituants du verre modifie les propriétés optiques du vitrage. En particulier la présence d'une couche à base d'oxyde d'étain, dont l'indice de réfraction est inférieur à celui de la couche à base d'oxyde de titane, modifie la réflexion.

Pour ne pas réduire de manière excessive la réflexion du vitrage il est préférable de faire en sorte, lorsqu'une couche à base d'oxyde d'étain est utilisée, de bien adapter son épaisseur. Celle-ci est de préférence inférieure à 1,2 fois l'épaisseur cumulée de la couche à fort indice de réfraction et de la couche d'oxyde mixte à base d'oxyde de titane.

Les couches ou systèmes de couches utilisés selon l'invention doivent encore conduire à des vitrages dont la coloration induite par ces couches répond à la demande du marché. Certaines colorations notamment en réflexion doivent être écartées. C'est le cas en particulier des colorations globalement "pourpres". Ces colorations

se présentent lorsque analysées dans le système du CIE (Comité International de l'Eclairage) les paramètres a^* et b^* répondent avantageusement aux conditions suivantes : pour un illuminant D et pour un angle solide de 10° au plus $a^* \leq 0$ et $b^* \leq 6$. Il est
5 particulièrement important d'avoir systématiquement a^* non positif. Pour les valeurs négatives de a^* la coloration est soit légèrement bleu soit légèrement verte. Ces colorations en réflexion sont acceptables même si la préférence est la neutralité de coloration.

Il est aussi préférable, dans le cas d'un traitement
10 thermique, que celui-ci n'entraîne pas une modification significative de la coloration en réflexion. Lorsque les produits offrent substantiellement les mêmes colorations il est possible d'utiliser dans un même ensemble des produits par exemple bombés et d'autres qui ne le sont pas, sans différence d'aspect. Les produits sont juxtaposables sans nuire à
15 l'esthétique.

En pratique plus les produits sont "neutres" plus leur coloration, avant et après traitement thermique, permet leur juxtaposition.

Dans la pratique des vitrages répondant à ces exigences de
20 coloration présentent de préférence, avant et après traitement thermique, des variations de a^* et b^* telles que $\Delta E^* \leq 2$ et avantageusement $\Delta E^* \leq 1$, avec :

$$\Delta E^* = (\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

En dehors des couches qui déterminent les caractéristiques
25 optiques des vitrages selon l'invention, et dans le but de protéger encore plus ces couches contre les risques de détérioration dans les opérations ultérieures notamment de stockage et de transport, il est possible et avantageux de recouvrir ces couches par un revêtement temporaire qui est éliminé avant la pose de ces vitrages.

Il est connu de recouvrir les vitrages de pellicules de cires ou polymères divers solubles qui peuvent être éliminés par lavage. Ces produits peuvent être utilisés pour protéger les couches mises en œuvre selon l'invention.

5 L'utilisation de ces produits de protection nécessite deux opérations supplémentaires sur les vitrages, l'application d'une part et le lavage ultérieur d'autre part. Dans le cas des vitrages devant subir un traitement thermique, il est préférable d'utiliser un revêtement de carbone, lequel peut être intégré dans les opérations de dépôt par
10 pulvérisation cathodique, et dont l'élimination s'opère d'elle-même lors du traitement thermique par combustion au contact de l'air.

Les vitrages selon l'invention sont constitués à partir de feuilles de verre de différentes épaisseurs. Ils peuvent aussi être constitués de feuilles de verre clair ou coloré dans la masse,
15 principalement pour leur conférer des caractéristiques esthétiques, mais aussi éventuellement pour aménager leurs propriétés opto-énergétiques.

Il est possible d'utiliser des verres plus absorbants que les verres clairs, notamment des verres gris ou des verres à dominante légèrement bleue ou verte. De façon préférée lorsque des verres
20 colorés sont utilisés, la longueur d'onde dominante en réflexion λ_m , pour un illuminant D65 dans un angle solide de 2° , est comprise entre 475 et 600nm.

L'invention est décrite de manière détaillée dans la suite par des exemples de mise en œuvre de l'invention, le cas échéant en
25 faisant référence aux dessins annexés dans lesquels les figures 1 à 3 sont des représentations schématiques de vitrages selon l'invention.

La figure 1 montre un vitrage 1 comportant un système de couche selon l'invention. Les épaisseurs respectives ne sont pas

respectées par mesure de clarté. La couche 2 est une couche à fort indice de réfraction. La couche 3 est une couche d'oxyde mixte à base d'oxyde de titane.

La figure 2 est un vitrage selon l'invention analogue au précédent, comportant en plus une couche 4 de protection contre la diffusion de constituants de la feuille de verre 1.

La figure 3 représente un vitrage selon l'invention qui, en plus des couches précédentes, comporte un revêtement de protection 5. Le revêtement en question qui est appliqué à titre temporaire, a pour rôle essentiel de prévenir les rayures griffures et autres altérations mécaniques susceptibles d'atteindre les couches fonctionnelles 3. Cette couche dans le cas des vitrages subissant un traitement thermique postérieur à la formation des couches fonctionnelles, est avantageusement constitué d'un matériau qui s'élimine par combustion au cours de ce traitement thermique. Une couche de carbone est particulièrement avantageuse pour constituer ce revêtement.

Les produits selon l'invention sont analysés notamment pour leurs qualités de résistance mécanique ou chimique. Les épreuves auxquelles ils sont soumis sont les mêmes que celles qui sont utilisées pour l'évaluation des vitrages analogues dont les couches fonctionnelles sont produites par pyrolyse. Les vitrages selon l'invention doivent atteindre des performances équivalentes.

Les essais comportent systématiquement des épreuves de résistance à l'humidité (21 jours en chambre climatique), des épreuves de résistance chimique (brouillard salin neutre de 21 jours et exposition au SO₂ cinq cycles), une épreuve de résistance à l'abrasion (AWRT pour Automatic Web Rub Test) et aux griffes (DBT pour Dry Brush Test). Les épreuves de résistance chimique sont celles décrites dans la norme EN 1096-2. Les tests d'abrasion sont spécifiques aux essais des couches

déposées par "magnetron sputtering". Ces deux tests sont sensiblement plus "sévères" que les tests analogues décrits dans la norme indiquée ci-dessus. Autrement dit, les épreuves d'abrasion réussies dans les exemples réalisés, sont nécessairement satisfaisantes dans les conditions
5 de cette norme.

L'épreuve en chambre climatique consiste à exposer l'échantillon dans une étuve maintenue à $40 \pm 1,5^\circ\text{C}$ pendant 21 jours. L'épreuve est réussie lorsque l'échantillon demeure exempt de taches. Le vieillissement dans ces conditions pour chaque jour correspond à
10 une exposition d'un an aux aléas atmosphériques usuels.

L'échantillon ne doit pas être décoloré, ni de façon générale supporter des défauts de quelque nature que ce soit, comme le décollement de la couche.

L'essai de résistance à l'atmosphère acide est conduit de la
15 façon suivante :

L'échantillon est placé dans une enceinte chargée d'atmosphère acide (deux litres d'eau pour 2 litres de SO_2) portée à 40°C pendant 8 heures. Ramené à la température ambiante, l'échantillon demeure encore 16 heures dans l'atmosphère en question.
20 Le même cycle est répété 4 fois. La couche ne doit pas se détacher.

Le test de frottement humide "AWRT" (automatic wet rub test) est effectué avec une tête circulaire de téflon revêtue d'un tissu de coton (ADSOL ref. 40700004). Celle-ci est déplacée sous charge de 1050g sur la couche. Le coton est maintenu humide pendant toute
25 l'épreuve avec de l'eau déminéralisée. La fréquence des oscillations est de 60 à 90 par minute. Les échantillons sont observés pour détecter les altérations de la couche.

L'épreuve de la brosse sèche "DBT" (dry brush test) est effectué sur un appareil Erichsen (modèle 494) équipé d'une brosse normalisée (ASTM D2486). Chaque fibre de la brosse a un diamètre de 0,3mm. Les fibres sont regroupées en faisceau de 4mm de diamètre. Le poids total appliqué par la brosse et son support est 454g. L'épreuve comprend 1000 cycles de va et vient.

Les mesures des grandeurs optiques sont faites selon la norme EN410.

Les échantillons sont réalisés sur des feuilles de verre "float" clair d'épaisseur 4mm. Tous les échantillons sont systématiquement analysés avant et après traitement thermique à 670°C pendant 8 minutes 30. Les échantillons soumis à ce traitement sont notés (').

Exemples 1, 1', 2 et 2'.

Les échantillons reçoivent un ensemble de couches comprenant une couche d'oxyde d'étain (SnO_2), une couche d'oxyde de titane déposée à partir de cathodes céramiques (TXO), et une couche d'oxyde mixte de titane et de zirconium (TZO), constituée d'un oxyde mixte de 50% en poids de TiO_2 , 46% de ZrO_2 , le reste venant d'éléments accompagnant habituellement le zirconium, notamment d'oxyde d'yttrium. Cette couche est également déposée à partir de cathodes céramiques.

Les épaisseurs de ces couches sont respectivement en Å :

	SnO_2	TXO	TZO
1	100	300	300
2	50	100	300

Les essais de résistance chimique et mécanique et le « haze » sont satisfaisants avant et après traitement thermique. Les propriétés optiques de l'échantillon sont en réflexion (R_c) du côté de la

couche (sous 2°) et pour les données colorimétriques (illuminant D65 sous 10°) également en réflexion :

	Rc	a*	b*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
1	32,8	-2,5	8,9			
1'	33,2	-2,5	9,0	0	0,1	1,2
2	29,2	-2,1	-6,4			
2'	29,6	-2,1	-6,5	0	0,1	0,3

Exemples 3 et 3'.

Les échantillons comprennent un ensemble de trois couches. A partir du verre il s'agit d'une couche d'oxyde mixte de titane et de zirconium (50% en poids d'oxyde de titane, 46% d'oxyde de zirconium, le reste étant essentiellement de l'oxyde d'yttrium), d'une couche d'oxyde de titane déposée à partir d'une cathode céramique (TXO) et d'une couche d'oxyde mixte de titane et de zirconium (même composition que la première). Les épaisseurs respectives sont en Å : 200, 50, 400.

La première couche TZO n'est pas à proprement parler une couche destinée à réduire la diffusion même si elle joue en partie ce rôle. Elle intervient encore comme couche à indice relativement élevé.

Comme précédemment les propriétés mécaniques, chimiques et le « haze » sont satisfaisants.

Les propriétés optiques de ces échantillons sont rapportées dans le tableau suivant :

	Rc	a*	b*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
3	31,6	-2,3	4,0			

3'	32,1	-2,3	3,3	0	-0,7	0,8
----	------	------	-----	---	------	-----

Exemples 4, 4', 5, 5', 6 et 6'.

- Des essais analogues sont conduits sur des échantillons comportant une couche de silice (SiO_2) comme barrière contre la diffusion à partir du verre, une couche d'oxyde de titane déposée à partir d'une cathode céramique (TXO) et une couche d'oxyde mixte de titane et de zirconium (TZO) déposée à partir d'une cathode céramique de ces oxydes (même composition que précédemment).

Les épaisseurs de ces couches sont respectivement en Å :

	SiO_2	TXO	TZO
4	200	200	200
5	400	100	300
6	100	300	300

- 10 Les propriétés mécaniques, chimiques et le « haze » sont satisfaisants.

Les propriétés optiques de ces échantillons sont rapportées dans le tableau suivant :

	Rc	a^*	b^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
4	29,3	-2,0	-8,1			
4'	29,4	-2,0	-8,7	0	-0,6	0,6
5	28,7	-2,2	-8,1			
5'	27,3	-2,0	-9,1	0,2	-1	1,6
6	33,5	-2,6	3,0			
6'	34,9	-2,4	0,4	0,2	-2,6	2,9

Exemples 7, 7', 8, 8', 9 et 9'.

Pour ces essais la couche opposée à la diffusion est de nouveau une couche d'étain. La couche à fort indice est cette fois constituée d'un oxyde mixte de titane et de niobium (TNO), déposée à partir de cathodes céramiques. La couche est formée à 50% en poids de chacun des oxydes. La couche superficielle est de nouveau une couche d'oxyde mixte de titane et de zirconium comme dans les exemples précédents.

Les épaisseurs de ces couches sont respectivement en Å :

	SnO ₂	TNO	TZO
7	150	430	25
8	150	430	50
9	150	430	75

Les propriétés mécaniques, chimiques et le « haze » sont satisfaisants.

Les propriétés optiques de ces échantillons sont rapportées dans le tableau suivant :

	Rc	a*	b*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
7	27,7	-2,1	-7,4			
7'	30,4	-1,9	-8,9	0,2	-1,4	2,8
8	28,8	-2,2	-6,6			
8'	32	-2,0	-8,3	0,2	-1,7	3,3
9	29,4	-2,2	-6,0			
9'	32,6	-2,0	-7,5	0,2	-1,5	3,2

Ces essais montrent que la couche externe de TZO peut être relativement peu épaisse pour garder les propriétés mécaniques et

de résistance chimiques, pour autant que la couche sous-jacente à fort indice (TNO) soit suffisamment épaisse pour produire la réflexion nécessaire.

REVENDICATIONS

1. Vitrage comprenant au moins deux couches déposées par pulvérisation cathodique sous vide, dont au moins une couche d'oxyde métallique, de sous-oxyde, de nitrure ou d'oxy-nitrure
5 présentant un indice de réfraction qui n'est pas inférieur à 2,2 et, superposée directement ou non à cette couche, au moins une couche composée d'oxydes mixtes de titane et d'au moins un autre métal, oxydes mixtes dans lesquels la proportion pondérale d'oxyde de titane n'est pas inférieure à 40% et pas supérieure à 95%, l'épaisseur de la
10 couche en question et de celles de la ou des autres couches à indice de réfraction supérieur à 2,2, étant choisies de sorte que sur une feuille de verre « float » clair de 4mm d'épaisseur, cette ou ces couches conduiraient à une réflexion d'au moins 15% et une transmission lumineuse d'au moins 60%, la couche ou système de couches en
15 question présentant par ailleurs une résistance mécanique et/ou chimique comparable à celles des couches produites par pyrolyse pour l'obtention des produits présentant le même type de propriétés optiques.

2. Vitrage selon la revendication 1 dans lequel la
20 couche à base d'oxyde de titane est une couche d'oxyde mixte de titane et d'un ou plusieurs éléments du groupe comprenant : Al, Zr, Hf, V, Ta, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Si.

3. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel les épaisseurs cumulées de la couche à fort indice de réfraction et de la couche d'oxyde mixte à base d'oxyde de titane, est
25 choisie de telle sorte que sur une feuille de verre « float » clair de 4mm d'épaisseur, cette ou ces couches conduiraient à une réflexion de 20 à 40%.

4. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel la couche à fort indice de réfraction et de la couche d'oxyde mixte à base d'oxyde de titane sont telles qu'appliquées sur une feuille de verre « float » clair de 4mm d'épaisseur, l'absorption de
5 cette feuille revêtue serait inférieure à 20% de la lumière incidente et de préférence inférieure à 10%.

5. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel la couche d'oxyde mixte à base d'oxyde de titane est d'une épaisseur comprise entre 25 et 900Å et de préférence entre à 50 et
10 500Å.

6. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel le système de couches satisfait aux tests de résistance à la condensation, au brouillard salin et au test d'acidité, tels que définis dans la norme EN 1096-2.

15 7. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel la couleur en réflexion dans le système CIE est telle que sous illuminant D et dans l'angle solide de 10° par rapport à la normale au vitrage, $a^* \leq 0$ et $b^* \leq 6$.

8. Vitrage selon l'une des revendications précédentes,
20 pour lequel, lorsqu'il est soumis à un traitement thermique d'au moins 550°C et pendant 5 minutes, le voile mesuré ne dépasse pas 2 et de préférence 1%.

9. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel la couche d'oxyde mixte à base d'oxyde de titane est un
25 oxyde mixte de titane et de zirconium, les proportions pondérales correspondant à l'oxyde de zirconium, représentant entre 25 et 60% et de préférence entre 40 et 55%.

10. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'indice de réfraction de la couche d'oxyde mixte à base d'oxyde de titane est moins élevé que celui de la couche dite à fort indice.
- 5 11. Vitrage selon la revendication 10 dans lequel la couche à indice de réfraction supérieur à celui de la couche d'oxyde mixte à base d'oxyde de titane est une couche d'oxyde de titane stoechiométrique ou non, ou d'oxy-nitride de titane avec un faible taux d'azote (N/O inférieur à 10%).
- 10 12. Vitrage selon l'une des revendications précédentes comprenant en plus, disposée entre la feuille de verre et la couche à indice supérieur à 2,2 et la couche d'oxyde mixte à base d'oxyde de titane, au moins une couche à base d'oxyde d'étain.
- 15 13. Vitrage selon la revendication 12 dans lequel la couche à base d'oxyde d'étain est une couche d'oxyde mixte comprenant au moins 30% et de préférence au moins 40% en poids d'oxyde d'étain le restant étant constitué essentiellement d'oxyde de zinc.
- 20 14. Vitrage selon la revendication 13 dans lequel la couche à base d'oxyde d'étain présente une épaisseur qui n'est pas supérieure à 1,2 fois l'épaisseur cumulée de la couche d'indice supérieur à 2,2 et de la couche d'oxyde mixte à base d'oxyde de titane.
- 25 15. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel la couche d'oxyde mixte à base d'oxyde de titane est recouverte d'une couche de protection contre l'abrasion, couche composée de carbone déposé par pulvérisation cathodique, soit d'une couche polymère.

16. Vitrage selon la revendication 15 soumis à traitement thermique de type bombage/trempe conduisant à l'élimination de la couche protectrice.

17. Vitrage selon l'une des revendications précédentes
5 dans lequel la feuille de verre revêtue est une feuille colorée dans la masse avec une longueur d'onde dominante en réflexion λ_m sous illuminant D65 et 2° d'angle solide, est comprise entre 475 et 600nm.

Fig.1

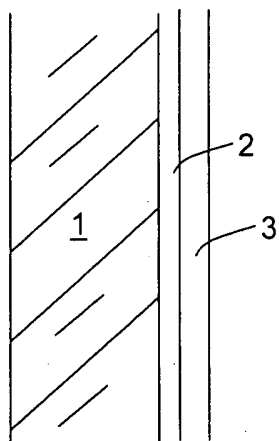


Fig.

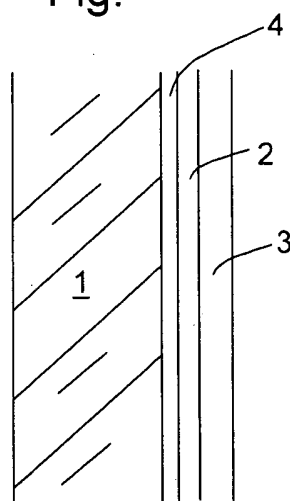
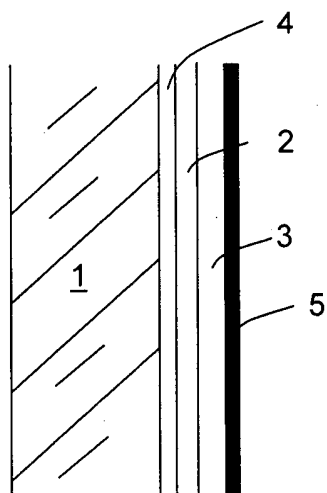


Fig.3



ABRÉGÉ DESCRIPTIF

Vitrage à réflexion élevée

L'invention concerne un vitrage comprenant au moins deux couches déposées par pulvérisation cathodique sous vide, dont au moins une couche d'oxyde métallique, de sous-oxyde, de nitrure ou d'oxy-nitrure présentant un indice de réfraction qui n'est pas inférieur à 2,2 et, superposée
5 directement ou non à cette couche, au moins une couche composée d'oxydes mixtes de titane et d'au moins un autre métal, oxydes mixtes dans lesquels la proportion pondérale d'oxyde de titane n'est pas inférieure à 40% et pas supérieure à 95%, l'épaisseur de la couche en question et de celles de la ou des autres couches à indice de réfraction supérieur à 2,2, étant choisies de
10 sorte que sur une feuille de verre « float » clair de 4mm d'épaisseur, cette ou ces couches conduiraient à une réflexion d'au moins 15% et une transmission lumineuse d'au moins 60%, la couche ou système de couches en question présentant par ailleurs une résistance mécanique et/ou chimique comparable à celles des couches produites par pyrolyse pour l'obtention des produits
15 présentant le même type de propriétés optiques.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL ETABLI EN VERTU DE L'ARTICLE 21 § 9 DE LA LOI BELGE SUR LES BREVETS D'INVENTION DU 28 MARS 1984

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE	REFERENCE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE BE 4559 NP - STOP III
Demande nationale belge n° 2010/00157	Date du dépôt 10-03-2010
	Date de priorité revendiquée
Déposant (Nom) AGC Flat Glass Europe SA	
Date de la requête d'une recherche de type international 31-05-2010	Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international SN 54216
I. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous) Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB C03C17/34	
II. DOMAINES RECHERCHES	
Documentation minimale consultée	
Système de classification	Symboles de la classification
IPC	C03C
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés	
III. ☐ IT A ETE ESTIME QUE CERTAINES REVENDEICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	
IV. ☐ ABSENCE D'UNITE DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE A L'ETENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 201000157

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C03C17/34
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C03C

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

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 793 889 A1 (SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]) 24 novembre 2000 (2000-11-24)	1-17
Y	* page 3, ligne 15 - page 6, ligne 29; revendications 1-19; figures 1-54; exemples 1-6 *	15,16
X	WO 2009/115596 A1 (AGC FLAT GLASS EUROPE SA [BE]; DI STEFANO GAETAN [BE]) 24 septembre 2009 (2009-09-24)	1-17
Y	* page 9, ligne 8 - page 18, ligne 9; revendications 1-19; exemples 1-10 *	15,16
	----- -/--	



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



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée

22 septembre 2010

Date d'expédition du rapport de recherche de type international

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Wrba, Jürgen

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 201000157

C.(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 2003/143401 A1 (HUKARI KYLE W [US] ET AL HUKARI KYLE W [US] ET AL) 31 juillet 2003 (2003-07-31) * alinéas [0002], [0013] - [0016], [0026] - [0033], [0047] - [0051], [0064]; revendications 1-40; figures 1-6; exemples 1-4 * -----	15,16
A	EP 1 068 899 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO LTD [JP]) 17 janvier 2001 (2001-01-17) * alinéa [0035]; revendications 1-12; figure 1; exemples 1-12; tableaux 1-3 * -----	1-17
E	WO 2010/031808 A1 (AGC FLAT GLASS EUROPE SA [BE]; COSTER DOMINIQUE [BE]; DI STEFANO GAETA) 25 mars 2010 (2010-03-25) * le document en entier * -----	1-17

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n

BE 201000157

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2793889	A1	24-11-2000	AT 344466 T 15-11-2006
		CA 2337343 A1	30-11-2000
		DE 60031629 T2	13-09-2007
		DK 1099126 T3	12-03-2007
		EP 1099126 A1	16-05-2001
		ES 2275507 T3	16-06-2007
		WO 0072053 A1	30-11-2000
		JP 2003500249 T	07-01-2003
		US 2001031365 A1	18-10-2001
WO 2009115596	A1	24-09-2009	AUCUN
US 2003143401	A1	31-07-2003	AU 2003210109 A1 02-09-2003
		CN 1620408 A	25-05-2005
		CN 101092288 A	26-12-2007
		EP 1472194 A2	03-11-2004
		RU 2366624 C2	10-09-2009
		RU 2008146334 A	27-05-2010
		WO 03065081 A2	07-08-2003
		US 2005260419 A1	24-11-2005
EP 1068899	A1	17-01-2001	CA 2314287 A1 14-01-2001
		JP 2001025666 A	30-01-2001
		US 6436542 B1	20-08-2002
WO 2010031808	A1	25-03-2010	AUCUN



OPINION ÉCRITE

Dossier N° SN54216	Date du dépôt (jour/mois/année) 10.03.2010	Date de priorité (jour/mois/année)	Demande n° BE201000157
Classification internationale des brevets (CIB) INV. C03C17/34			
Déposant AGC Flat Glass Europe SA			

La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- ☒ Cadre n° I Base de l'opinion
- ☐ Cadre n° II Priorité
- ☐ Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- ☐ Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention
- ☒ Cadre n° V Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- ☒ Cadre n° VI Certains documents cités
- ☐ Cadre n° VII Irrégularités dans la demande
- ☐ Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

Formulaire BE237A (feuille de titre) (Janvier 2007)	Examineur Wrba, Jürgen
---	---------------------------

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE201000157

Cadre n° I Base de l'opinion

1. Cette opinion a été établie sur la base des revendications déposées avant le commencement de la recherche.
2. En ce qui concerne **la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande, le cas échéant, cette opinion a été effectuée sur la base des éléments suivants :
 - a. Nature de l'élément:
 - ☐ un listage de la ou des séquences
 - ☐ un ou des tableaux relatifs au listage de la ou des séquences
 - b. Type de support:
 - ☐ sur papier
 - ☐ sous forme électronique
 - c. Moment du dépôt ou de la remise:
 - ☐ contenu(s) dans la demande telle que déposée
 - ☐ déposé(s) avec la demande, sous forme électronique
 - ☐ remis ultérieurement
3. ☐ De plus, lorsque plus d'une version ou d'une copie d'un listage des séquences ou d'un ou plusieurs tableaux y relatifs a été déposée, les déclarations requises selon lesquelles les informations fournies ultérieurement ou au titre de copies supplémentaires sont identiques à celles initialement fournies et ne vont pas au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle que déposée initialement, selon le cas, ont été remises.
4. Commentaires complémentaires :

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE201000157

Cadre n° V Opinion motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications	15, 16
	Non : Revendications	1-14, 17
Activité inventive	Oui : Revendications	
	Non : Revendications	1-17
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications	1-17
	Non : Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Cadre n° VI Certains documents cités

- ☒ Certains documents publiés
voir le rapport de recherche
- ☐ Divulgations non écrites

Ad point V

Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle ; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1 Il est fait référence aux documents suivants :

- D1 FR 2 793 889 A1 (SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]) 24 novembre 2000 (2000-11-24)
- D2 WO 2009/115596 A1 (AGC FLAT GLASS EUROPE SA [BE]; DI STEFANO GAETAN [BE]) 24 septembre 2009 (2009-09-24)
- D3 US 2003/143401 A1 (HUKARI KYLE W [US] ET AL HUKARI KYLE W [US] ET AL) 31 juillet 2003 (2003-07-31)

2 Absence de clarté

Les revendications 1, 3, 4, 6-8 et 17 ne satisfont pas à l'exigence de clarté, car l'objet de la protection demandée n'est pas clairement défini. La revendication tente de définir l'objet par les propriétés voulues, c'est-à-dire par le résultat recherché, ce qui revient simplement à énoncer le problème sous-jacent, sans indiquer les caractéristiques techniques nécessaires pour parvenir à ce résultat.

3 Absence de nouveauté

Nonobstant le manque de clarté mentionné ci-dessus, l'objet des revendications 1-14 et 17 n'est pas nouveau, et les conditions de brevetabilité ne sont donc pas remplies.

Le document D1 divulgue (revendications 1, 3-5, 7, 8) un substrat transparent comportant au moins deux couches déposées par pulvérisation cathodique sous vide, dont une couche de l'oxyde de titane à haut indice et, superposée à cette couche, une couche d'oxyde mixte de titane et de tantale ou de zirconium. L'objet des revendications 1-14 et 17 n'est donc pas nouveau.

Le document D2 divulgue (exemple 1; page 11, lignes 3-14) des vitrages comprenant des empilements suivants, qui sont déposés par pulvérisation cathodique sous vide: verre / ZnSnO_x / TiZrO_x / ZnO:Al / Ag / TiO_x / ZnSnO_x / ZnSnO_x / TiZrO_x ou verre / TiO_2 / ZnSnO_x / Ag / TiO_x / ZnSnO_x / TiSiO_x . L'objet des revendications 1-14 et 17 n'est donc pas nouveau.

4 Absence d'activité inventive

De plus, nonobstant le manque de clarté mentionné ci-dessus, l'objet des revendications 15 et 16 n'implique pas d'activité inventive, et les conditions de brevetabilité ne sont donc pas remplies.

La méthode comprenant l'étape du dépôt d'une couche protectrice de carbone sur un revêtement optique par pulvérisation cathodique et l'étape ultérieure du traitement thermique pour l'élimination de cette couche est connue (voir D3: alinéa [0064]). Par conséquent, l'objet des revendications 15 et 16 semble être une simple juxtaposition de caractéristiques sans produire un effet de synergie.

Ad point VI

Certains documents cités

Certains documents publiés

N° de demande N° de brevet	Date de publication (jour/mois/ année)	Date de dépôt (jour/mois/ année)	Date de priorité (revendication valable) (jour/mois/ année)
WO 2010/031808	25/03/2010	17/09/2009	17/09/2008

Le document WO 2010/031808 semble anticiper l'objet des revendications 1-17. Ce document décrit (exemples 24-29) un vitrage comprenant des empilements suivants: verre / TiO_2 / TiZrO_x ou TiNbO_x .