

WO 2017/042462 A1

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAÎTE DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
16 mars 2017 (16.03.2017)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/042462 A1

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

(21) Numéro de la demande internationale : **PCT/FR20 16/052 196**

(22) Date de dépôt international :
5 septembre 2016 (05.09.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1558307 8 septembre 2015 (08.09.2015) FR

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

(72) Inventeurs : SINGH, Laura; 18, Rue de la Vacquerie, 75011 Paris (FR). DODET, Rémy; 4, Allée des nénuphars, 93220 Gagny (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; Département Propriété Industrielle, 39, Quai Lucien Lefranc, 93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : GLAZING COMPRISING A FUNCTIONAL COATING

(54) Titre : VITRAGE COMPRENANT UN REVETEMENT FONCTIONNEL

(57) Abstract : The invention concerns a material comprising a transparent substrate coated with a stack of thin layers including at least one functional coating comprising: - at least one metal functional layer made from silver, - at least one metal or nitrided functional layer made from niobium.

(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comprenant au moins un revêtement fonctionnel comprenant : - au moins une couche fonctionnelle métallique à base d'argent, - au moins une couche fonctionnelle métallique ou nitrrurée à base de niobium.

VITRAGE COMPRENANT UN REVETEMENT FONCTIONNEL

L'invention concerne un matériau et un procédé de préparation d'un matériau, tel qu'un vitrage, comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches 5 minces comprenant un revêtement fonctionnel agissant sur le rayonnement infrarouge.

Un revêtement fonctionnel comprend au moins une couche fonctionnelle. On entend par couche "fonctionnelle", au sens de la présente demande, la (ou les) couche(s) de l'empilement qui lui confère l'essentiel de ses propriétés thermiques. La couche fonctionnelle agit sur le rayonnement solaire et/ou thermique essentiellement 10 par réflexion et/ou absorption du rayonnement infrarouge proche (solaire) ou lointain (thermique).

Ces revêtements fonctionnels sont déposés entre des revêtements à base de matériaux diélectriques comprenant généralement plusieurs couches diélectriques (ci-après revêtements diélectriques) qui permettent d'ajuster les propriétés optiques de 15 l'empilement. Les revêtements fonctionnels agissent sur le flux de rayonnement solaire traversant ledit vitrage, par opposition aux autres revêtements diélectriques ayant pour fonction une protection chimique ou mécanique du revêtement fonctionnel.

Selon les climats des pays où sont installés ces vitrages, les performances en termes de transmission lumineuse et de facteur solaire recherchées peuvent varier 20 dans une certaine gamme.

Dans les pays où les niveaux d'ensoleillement sont élevés, il existe une demande forte de vitrage présentant une transmission lumineuse (TL) d'environ 50 à 55 %, des valeurs de facteur solaire (g) inférieures à 0,47 et une sélectivité (s) supérieure à 1,0 et mieux supérieure à 1,1. La transmission lumineuse est alors suffisamment élevée pour 25 que la diminution de la quantité de lumière pénétrant à l'intérieur de l'espace délimité par ledit vitrage ne rende pas obligatoire l'utilisation de la lumière artificielle.

Selon l'invention, on entend :

- facteur solaire « g », le rapport entre l'énergie totale entrant dans le local à travers le vitrage et l'énergie solaire incidente,
- 30 - sélectivité « s », le rapport entre la transmission lumineuse et le facteur solaire TL/g.

Les empilements les plus performants comprennent une couche fonctionnelle à base d'argent (ou couche d'argent). Ces couches d'argent sont utiles à plusieurs titres : en réfléchissant le rayonnement infrarouge, thermique ou solaire, elles impartissent au matériau des fonctions de basse émissivité ou de contrôle solaire. Conductrices de

l'électricité, elles permettent également d'obtenir des matériaux conducteurs, par exemple des vitrages chauffants ou des électrodes.

Cependant, ces couches d'argent sont très sensibles à l'humidité. Elles sont pour cela exclusivement utilisées dans des doubles vitrages, en face 2 ou 3 de celui-ci, en 5 numérotant les faces du ou des substrats de l'extérieur vers l'intérieur du bâtiment ou de l'habitacle qu'il équipe. De telles couches ne sont en général pas déposées sur des vitrages simples (aussi appelés monolithiques).

Il existe également des empilements de couche mince comprenant comme couches fonctionnelles des couches à base de niobium métallique ou nitruré, telles que 10 décrites par exemple dans la demande WO 01/21540 ou encore dans la demande WO 2009/1 12759. Au sein de telles couches, le rayonnement solaire comprenant le rayonnement proche IR (c'est-à-dire dont la longueur d'onde est comprise entre environ 780 nm et 2500 nm) et le rayonnement visible (dont la longueur d'onde est comprise entre environ 380 et 780 nm) sont absorbés de manière non sélective par la couche 15 fonctionnelle à base de niobium.

Les empilements comprenant une couche fonctionnelle à base de niobium présentent pour avantage d'être moins chers et plus résistants que ceux comprenant des couches d'argent. Cependant, dans la mesure où ces couches fonctionnelles absorbent de manière non sélective le rayonnement solaire, les matériaux 20 comprenant ne présentent pas des propriétés optiques suffisantes. L'absorption et l'émissivité sont trop élevées et la sélectivité trop faible. En particulier, ces matériaux ne présentent pas, en général, pour une transmission lumineuse d'environ 50 % et une émissivité inférieure à 50 %. L'émissivité est dans ce cas de l'ordre de 60 %.

Fréquemment, ces matériaux doivent subir des traitements thermiques à 25 température élevée, destinés à améliorer les propriétés du substrat et/ou de l'empilement de couches minces. Il peut par exemple s'agir, dans le cas de substrats en verre, de traitement de trempe thermique destinés à renforcer mécaniquement le substrat. Ces traitements peuvent modifier certaines propriétés de l'empilement, notamment les propriétés énergétiques et optiques.

Idéalement, les matériaux doivent être capables de subir, une fois revêtu de 30 l'empilement, un traitement thermique du type trempe, recuit ou encore bombage, sans variation significative, ou au moins sans dégradation, de leurs propriétés optiques et/ou énergétiques initiales. En particulier, après le traitement thermique, les matériaux doivent conserver une transmission lumineuse acceptable et présenter une émissivité 35 de préférence sensiblement améliorée, ou tout au moins sensiblement inchangée.

La résistance mécanique et chimique de ces matériaux comprenant des empilements complexes soumis à des traitements thermiques à température élevée est souvent insuffisante et cela, a fortiori, lorsque les couches fonctionnelles sont des couches métalliques à base d'argent. Cette faible résistance se traduit par l'apparition 5 à court terme de défauts tels que des points de corrosion, des rayures, voire de l'arrachement total ou partiel de l'empilement lors de son utilisation dans des conditions normales. Tous défauts ou rayures, qu'ils soient dus à la corrosion, à des sollicitations mécaniques ou à une faible adhésion entre couches adjacentes, sont susceptibles d'altérer non seulement l'esthétique du substrat revêtu mais également ses 10 performances optiques et énergétiques.

L'invention consiste donc en la mise au point de nouveaux matériaux, en vue de fabriquer des vitrages de protection solaire améliorés. L'amélioration visée est notamment l'établissement d'un meilleur compromis entre les propriétés thermiques et optiques tout en maintenant une résistance chimique et mécanique élevée.

15 Plus précisément, le matériau muni d'un empilement doit présenter un coefficient d'émissivité, tel que défini selon la norme européenne EN 410, suffisamment faible notamment inférieure à 35 % ou inférieure à 30 %, voire inférieure à 25 %. De telles valeurs permettent d'obtenir un coefficient de transmission thermique (Ug) inférieur à 4 en simple vitrage tel que défini selon la norme européenne EN 673.

20 Le matériau de l'invention doit également présenter tout à la fois ces propriétés d'isolation thermique renforcées et une forte transmission lumineuse, par exemple un facteur de transmission lumineuse TL supérieur à 45%, de préférence proche d'au moins 50%, voire même supérieure à 50%.

Enfin, un autre but est de fournir un matériau muni d'un empilement apte à 25 supporter les traitements thermiques sans dommage notamment quand le substrat porteur de l'empilement est de type verrier. Cela se traduit par une absence de variation de ses propriétés thermiques et optiques avant et après traitement thermique, notamment du type trempe.

30 L'invention concerne un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comprenant au moins un revêtement fonctionnel comprenant :

- au moins une couche fonctionnelle métallique à base d'argent présentant une épaisseur comprise entre 2 et 15 nm,
- éventuellement au moins une couche de blocage choisie parmi les couches métalliques, les couches de nitrate métallique, les couches d'oxyde métallique et les

couches d'oxynitrule métallique d'un ou plusieurs éléments choisis parmi le titane, le nickel, le chrome et le tantale telles que Ti, TiN, TiO_x, Ta, TaN, Ni, NiN, Cr, CrN, NiCr, NiCrN,

- au moins une couche fonctionnelle métallique ou nitrurée à base de niobium située :
- 5
 - au contact d'au moins une partie de la couche fonctionnelle à base d'argent ou
 - séparée d'au moins une partie de la couche fonctionnelle à base d'argent par une ou plusieurs couches, choisies parmi des couches de blocage, dont la somme des épaisseurs est inférieure à 5 nm,
- 10
 - la somme des épaisseurs de la ou les couches fonctionnelles à base de niobium situées directement au-contact ou séparée par une épaisseur inférieure à 5 nm d'au moins une partie de la couche fonctionnelle à base d'argent, est comprise entre 4 et 20 nm.

Selon l'invention,

« au moins une couche fonctionnelle métallique ou nitrurée à base de niobium est 15 séparée d'au moins une partie de la couche fonctionnelle à base d'argent par une ou plusieurs couches, choisies parmi des couches de blocage, dont la somme des épaisseurs est inférieure à 5 nm ».

signifie que :

- 20
 - seules des couches de blocage peuvent s'intercaler entre la ou les couches fonctionnelles métalliques à base de niobium et la ou les couches fonctionnelles à base d'argent d'un revêtement fonctionnel et
 - la somme des épaisseurs de toutes les couches susceptibles de s'intercaler entre la ou les couches fonctionnelles métalliques à base de niobium et la ou les couches 25 fonctionnelles à base d'argent d'un revêtement fonctionnel est inférieure à 5 nm.

Lorsqu'une ou plusieurs couches « sépare » la couche fonctionnelle métallique ou nitrurée à base de niobium et la couche fonctionnelle à base d'argent :

- la somme de leurs épaisseurs est inférieure à 5 nm et
- elles sont choisies parmi des couches de blocage.

30 De préférence, chaque couche métallique à base d'argent est disposée au contact et entre une ou plusieurs couches fonctionnelles métalliques ou nitrurées à base de niobium et/ou une ou plusieurs couches de blocage.

L'invention concerne également :

- le procédé de préparation d'un matériau selon l'invention,
- 35
 - le vitrage comprenant au moins un matériau selon l'invention,

- l'utilisation d'un vitrage selon l'invention en tant que vitrage de contrôle solaire pour le bâtiment ou les véhicules,
- un bâtiment ou un véhicule comprenant un vitrage selon l'invention.

Le demandeur a découvert de manière surprenante que l'utilisation d'un revêtement fonctionnel comprenant au moins deux couches, une couche à base d'argent et une couche à base de niobium, permet d'obtenir un excellent compromis entre les propriétés optiques et thermiques et la résistance chimique et mécanique.

La solution de l'invention, en utilisant la combinaison d'une fine couche d'argent et d'une couche de niobium, combine les avantages des empilements comprenant une couche fonctionnelle à l'argent, en terme de propriétés optiques et thermiques, ainsi que les avantages des empilements comprenant une couche fonctionnelle au niobium, en terme de coût mais surtout de résistance mécanique et chimique.

Selon l'invention, un matériau présentant les caractéristiques suivantes a pu être obtenu notamment lorsqu'il est utilisé en simple vitrage:

- 15 - une transmission lumineuse, par ordre de préférence croissant, supérieure ou égale à 40 %, supérieure ou égale à 45 %, supérieure ou égale à 50%, comprise entre 50 et 55 %,
- une valeur de facteur solaire (g), par ordre de préférence croissant, inférieure à 49 %, 48% 47 % 46 %, 45 %.
- 20 - une émissivité inférieure ou égale à 40 %, de préférence inférieure ou égale à 35 % ou même inférieure ou égale à 30 %, voire inférieure ou égale à 25 %,
- une sélectivité (s) supérieure à 1,0, de préférence supérieure à 1,1,
- une bonne durabilité chimique et mécanique.

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 procédé selon l'invention.

Toutes les caractéristiques lumineuses présentées dans la présente description sont obtenues selon les principes et méthodes décrits dans la norme européenne EN 410 et EN 673 se rapportant à la détermination des caractéristiques lumineuses et solaires des vitrages utilisés dans le verre pour la construction.

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.

Sauf mention contraire, les épaisseurs évoquées dans le présent document sont des épaisseurs physiques et les couches sont des couches minces. On entend par couche mince, une couche présentant une épaisseur comprise entre 0,1 nm et 100 micromètres.

5 Dans toute la description le substrat selon l'invention est considéré posé horizontalement. L'empilement de couches minces est déposé au-dessus du substrat. Le sens des expressions « au-dessus » et « en-dessous » et « inférieur » et « supérieur » est à considérer par rapport à cette orientation. A défaut de stipulation spécifique, les expressions « au-dessus » et « en-dessous » ne signifient pas
10 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 couches intercalées entre ces deux couches.

Une couche fonctionnelle métallique à base d'argent comprend au moins 95,0 %, 15 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.

20 La couche métallique fonctionnelle à base d'argent peut également comprendre des éléments dopants choisis, par exemple, parmi le cuivre, le palladium, l'or ou le platine. Selon l'invention, on entend par « élément dopants », des éléments non choisis parmi l'argent et le niobium. De préférence, chacun de ces autres éléments dopants représentent moins de 15 %, moins de 10 %, moins de 5%, moins de 1 %, moins de 25 0,5 % en masse du revêtement fonctionnel. Les proportions maximum d'élément dopant dépendent de la nature de l'élément dopant.

De préférence, la couche métallique fonctionnelle à base d'argent comprend moins de 5 %, de préférence moins de 1,0 %, voire moins de 0,5 % en masse d'éléments dopants par rapport à la masse du revêtement fonctionnel métallique à 30 base d'argent.

L'épaisseur des couches fonctionnelles à base d'argent, correspondant à la somme des épaisseurs des couches fonctionnelles à base d'argent dans un revêtement fonctionnel, est par ordre de préférence croissant comprise de 2 à 10 nm, de 3 à 8 nm, de 4 à 7 nm, de 3 à 7 nm, de 3 à 6 nm, de 4 à 6 nm.

Le revêtement fonctionnel comprend au moins une couche fonctionnelle métallique ou nitrurée à base de niobium (ci-après couche fonctionnelle à base de niobium) située :

- au contact d'au moins une partie de la couche fonctionnelle à base d'argent ou
- 5 - séparée d'au moins une partie de la couche fonctionnelle à base d'argent par une ou plusieurs couches, choisies parmi des couches de blocage, dont la somme des épaisseurs est inférieure à 5 nm,

Une couche fonctionnelle métallique à base de niobium comprend au moins 95,0 %, de préférence au moins 96,5 % et mieux au moins 98,0 % en masse de 10 niobium par rapport à la masse de la couche fonctionnelle. De préférence, la couche métallique fonctionnelle à base de niobium comprend moins de 1,0 % en masse de métaux autres que du niobium par rapport à la masse de la couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

Une couche fonctionnelle nitrurée à base de niobium comprend au moins 15 95,0 %, de préférence au moins 96,5 % et mieux au moins 98,0 % en masse de niobium par rapport à la masse d'éléments autres que de l'azote constituant la couche fonctionnelle nitrurée à base de niobium. De préférence, la couche fonctionnelle nitrurée à base de niobium comprend moins de 1,0 % en masse d'éléments autres que du niobium et de l'azote par rapport à la masse de la couche fonctionnelle nitrurée à 20 base de niobium.

Selon un mode de réalisation, le revêtement fonctionnel comprend au moins une couche fonctionnelle à base de niobium située au-dessus d'au moins une partie de la couche fonctionnelle à base d'argent. Cette couche présente une épaisseur comprise entre 2 et 10 nm, de préférence 2,5 et 8 nm et mieux 3 et 5 nm. Avantageusement, la 25 couche fonctionnelle à base de niobium est située au-dessus et directement au contact d'au moins une partie de la couche fonctionnelle à base d'argent.

Selon un mode de réalisation, le revêtement fonctionnel comprend au moins une couche fonctionnelle à base de niobium située en-dessous d'au moins une partie de la couche fonctionnelle à base d'argent. Cette couche présente une épaisseur comprise 30 entre 1 et 10 nm ou entre 2 et 10 nm, de préférence 1,5 et 5 nm et mieux 1,5 et 3 nm. La couche fonctionnelle à base de niobium peut-être située en-dessous et directement au contact d'au moins une partie de la couche fonctionnelle à base d'argent.

La couche fonctionnelle à base d'argent peut être située entre deux couches fonctionnelles à base de niobium. La somme des épaisseurs des couches fonctionnelle 35 à base de niobium situées directement au-contact ou séparée par une épaisseur

inférieure à 5 nm d'au moins une partie de la couche fonctionnelle à base d'argent, est comprise entre 3 et 10 nm, entre 4 et 8 nm, entre 5 et 7 nm.

Le rapport de la somme des épaisseurs des couches fonctionnelles à base de niobium sur la somme des épaisseurs des couches métalliques fonctionnelles à base 5 d'argent d'un même revêtement fonctionnel est, par ordre de préférence croissant :

- supérieur à 0,9, supérieur à 1,0, supérieur à 1,1, supérieur à 1,2,
- compris entre 1,0 et 4,0, compris entre 1,0 et 2,0.

Les couches fonctionnelles à base de niobium peuvent également être séparées d'au moins une partie de la couche fonctionnelle à base d'argent par une ou plusieurs 10 couches de blocage dont la somme des épaisseurs est, par ordre de préférence croissant, inférieure à 5 nm, inférieure à 4, inférieure à 3 nm, inférieure à 2 nm inférieure à 1 nm.

Selon l'invention, on considère que la ou les couches de blocage situées au contact des couches fonctionnelles métalliques à base d'argent et/ou des couches 15 fonctionnelles métalliques ou nitrurées à base de niobium d'un même revêtement fonctionnel appartiennent au revêtement fonctionnel.

Ces couches de blocage sont choisies parmi les couches métalliques, les couches de nitride métallique, les couches d'oxyde métallique et les couches d'oxynitride métallique d'un ou plusieurs éléments choisis parmi le titane, le nickel, le 20 chrome et le tantalum telles que Ti, TiN, TiO_x, Ta, TaN, Ni, NiN, Cr, CrN, NiCr, NiCrN.

Lorsque ces couches de blocage 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.

25 Selon différents modes de réalisation, le revêtement fonctionnel comprend :

- une couche de blocage située en-dessous et/ou au-dessus d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent, de préférence au-contact de ladite couche métallique fonctionnelle à base d'argent, et/ou
- une couche de blocage située en-dessous et/ou au-dessus d'une couche fonctionnelle métallique ou nitrurée à base de niobium, de préférence au-contact de ladite couche fonctionnelle à base de niobium.

Selon un mode de réalisation avantageux, le revêtement fonctionnel commence et/ou se termine par une couche de blocage, de préférence choisie parmi les couches métalliques notamment d'un alliage de nickel et de chrome (NiCr). Le revêtement 35 fonctionnel « commence par un couche de blocage » signifie que la première couche

du revêtement fonctionnel par rapport au substrat est une couche de blocage. Le revêtement fonctionnel « se termine par un couche de blocage » signifie que la dernière couche du revêtement fonctionnel par rapport au substrat est une couche de blocage.

5 L'épaisseur d'une couche de blocage est de préférence :

- d'au moins 0,2 nm, d'au moins 0,5 nm ou d'au moins 0,8 nm et/ou
- d'au plus 5,0 nm ou d'au plus 2,0 nm.

Les revêtements fonctionnels sont déposés entre des revêtements diélectriques. Selon ce mode de réalisation, l'empilement de couches minces comprend au moins un 10 revêtement fonctionnel et au moins deux revêtements diélectriques comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque revêtement fonctionnel soit disposé entre deux revêtements diélectriques.

Les revêtements fonctionnels présentent, par ordre de préférence croissant, une épaisseur comprise entre 5 et 20 nm, 8 et 15 nm, 10 et 13 nm.

15 L'empilement de couches minces peut comprendre un seul revêtement fonctionnel. L'empilement est situé sur au moins une des faces du substrat transparent.

Un exemple d'empilement convenant selon l'invention comprend :

- un revêtement diélectrique situé en-dessous du revêtement fonctionnel,
- un revêtement fonctionnel,
- un revêtement diélectrique situé au-dessus du revêtement fonctionnel,
- éventuellement une couche de protection.

Les revêtements diélectriques présentent une épaisseur supérieure à 15 nm, de préférence comprise entre 15 et 100 nm, 20 et 70 nm et mieux entre 30 et 60 nm.

25 Les couches diélectriques des revêtements diélectriques 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 2 et 100 nm.

De préférence, les couches diélectriques présentent 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 35 haute température, provenant de l'atmosphère ambiante ou du substrat transparent,

vers la couche fonctionnelle. Les couches barrières peuvent être à base de composés de silicium et/ou d'aluminium choisis parmi les oxydes tels que SiO_2 , les nitrures tels que les nitre de silicium Si_3N_4 et les nitrures d'aluminium AlN, et les oxynitrites SiO_xNy , éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément. Les couches 5 barrières peuvent également être à base d'oxyde de zinc et d'étain.

Selon un mode de réalisation, l'empilement de couches minces comprend au moins un revêtement diélectrique comportant au moins une couche diélectrique constituée d'un nitre ou d'un oxynitre d'aluminium et/ou de silicium ou d'un oxyde mixte de zinc et d'étain, de préférence d'épaisseur comprise entre 20 et 70 nm.

10 L'empilement peut notamment comprendre une couche diélectrique à base de nitre de silicium et/ou d'aluminium située en-dessous et/ou au-dessus d'au moins une partie du revêtement fonctionnel. La couche diélectrique à base de nitre de silicium et/ou d'aluminium a une épaisseur :

- inférieure ou égale à 100 nm, inférieure ou égale à 80 nm ou inférieure ou égale à 15 60 nm, et/ou
- supérieure ou égale à 15 nm, supérieure ou égale à 20 nm ou supérieure ou égale à 30 nm.

Le ou les revêtements diélectriques situés en-dessous d'un revêtement fonctionnel peuvent comporter une seule couche constituée d'un nitre ou d'un oxynitre d'aluminium et/ou de silicium, d'épaisseur comprise entre 30 et 70 nm, de préférence d'une couche constituée de nitre de silicium, comprenant en outre éventuellement de l'aluminium.

Le ou les revêtements diélectriques situés au-dessus d'un revêtement fonctionnel peuvent comporter :

- 25 - au moins couche constituée d'un nitre ou d'un oxynitre d'aluminium et/ou de silicium, d'épaisseur comprise entre 30 et 60 nm, de préférence d'une couche constituée de nitre de silicium, comprenant en outre éventuellement de l'aluminium,
- éventuellement au moins une couche de protection d'épaisseur comprise entre 2 et 30 10 nm.

L'empilement de couches minces peut éventuellement comprendre une couche de protection. La couche de protection est de préférence la dernière couche de l'empilement, c'est-à-dire la couche la plus éloignée du substrat revêtu de l'empilement (avant traitement thermique). Ces couches ont en général une épaisseur comprise 35 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 silicium, de zinc et/ou d'étain, ce ou ces métaux étant sous forme métallique, oxydée ou nitrurée.

Selon un mode de réalisation, la couche de protection est à base d'oxyde de zirconium et/ou de titane, de préférence à base d'oxyde de zirconium ou d'oxyde de titane et de zirconium.

A titre d'illustration, les empilements peuvent comprendre des revêtements fonctionnels comprenant les séquences de couches suivantes :

- Nb / Ag / Nb,

- NiCr / Ag / Nb,

10 - Nb / Ag / NiCr,

- NiCr / Nb / Ag / Nb,

- NiCr / Nb / Ag / NiCr,

- NiCr / Ag / NiCr / Nb,

- NiCr / Ag / Nb / NiCr,

15 - Nb / NiCr / Ag / NiCr,

- Nb / NiCr / Ag / Nb,

- Nb / Ag / NiCr / Nb,

- Nb / Ag / Nb / NiCr,

- NiCr / Nb / NiCr / Ag / Nb,

20 - NiCr / Nb / NiCr / Ag / NiCr,

- NiCr / Nb / Ag / NiCr / Nb,

- NiCr / Nb / Ag / Nb / NiCr,

- NiCr / Ag / NiCr / Nb / NiCr,

- Nb / NiCr / Ag / NiCr / Nb,

25 - Nb / NiCr / Ag / Nb / NiCr,

- Nb / Ag / NiCr / Nb / NiCr,

- NiCr / Nb / NiCr / Ag / NiCr / Nb,

- NiCr / Nb / NiCr / Ag / Nb / NiCr,

- NiCr / Nb / Ag / NiCr / Nb / NiCr,

30 - Nb / NiCr / Ag / NiCr / Nb / NiCr,

- NiCr / Nb / NiCr / Ag / NiCr / Nb / NiCr,

avec :

Ag correspondant à une couche fonctionnelle métallique à base d'argent,

Nb correspondant à une couche fonctionnelle métallique ou à base de niobium,

35 NiCr correspondant à une couche métallique à base de nickel et/ou de chrome.

La première couche mentionnée correspond à la couche du revêtement fonctionnel la plus proche du substrat et la dernière couche correspond à la couche du revêtement fonctionnel la plus éloignée du substrat. Les couches de ces séquences sont de préférence directement au-contact.

5 Selon un mode de réalisation, l'invention concerne un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comprenant au moins un revêtement fonctionnel comprenant :

- au moins une couche fonctionnelle métallique à base d'argent présentant une épaisseur comprise entre 2 et 15 nm, de préférence de 2 à 6 nm,

10 - éventuellement au moins une couche de blocage choisie parmi les couches métalliques, les couches de nitrule métallique, les couches d'oxyde métallique et les couches d'oxynitrule métallique d'un ou plusieurs éléments choisis parmi le titane, le nickel, le chrome et le tantalum telles que Ti, TiN, TiO_x, Ta, TaN, Ni, NiN, Cr, CrN, NiCr, NiCrN,

15 - au moins une couche fonctionnelle métallique ou nitrurée à base de niobium située :

- au contact d'au moins une partie de la couche fonctionnelle à base d'argent ou
- séparée d'au moins une partie de la couche fonctionnelle à base d'argent par une ou plusieurs couches, choisies parmi des couches de blocage, dont la somme des épaisseurs est inférieure à 5 nm,

20 - de préférence, chaque couche métallique à base d'argent est disposée au contact et entre une ou plusieurs couches fonctionnelles métalliques ou nitrurées à base de niobium et/ou une ou plusieurs couches de blocage,

- la somme des épaisseurs de la ou les couches fonctionnelles à base de niobium situées directement au-contact ou séparée par une épaisseur inférieure à 5 nm d'au

25 moins une partie de la couche fonctionnelle à base d'argent, est comprise entre 3 et 20 nm.

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

Les substrats transparents organiques selon l'invention peuvent également être 30 en polymère, rigides ou flexibles. Des exemples de polymères convenant selon l'invention comprennent, notamment :

- le polyéthylène,
- les polyesters tels que le polyéthylène téréphthalate (PET), le polybutylène téréphthalate (PBT), le polyéthylène naphtalate (PEN) ;

35 - les polyacrylates tels que le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ;

- les polycarbonates ;
 - les polyuréthanes ;
 - les polyamides ;
 - les polyimides ;
- 5 - les polymères fluorés comme les fluoroesters tels que l'éthylène tétrafluoroéthylène (ETFE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polychlorotrifluorethylène (PCTFE), l'éthylène de chlorotrifluorethylène (ECTFE), les copolymères éthylène-propylène fluorés (FEP) ;
- les résines photoréticulables et/ou photopolymérisables, telles que les résines
- 10 thiolène, polyuréthane, uréthane-acrylate, polyester-acrylate et
- les polythiouréthanes.

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

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 15 préférence de type silico-sodo-calcique, mais il peut également être en verre de type borosilicate ou alumino-borosilicate.

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 20 entre 4 et 6 mm. Le substrat peut être plan ou bombé, voire flexible.

Le matériau, c'est-à-dire le substrat transparent revêtu de l'empilement, est destiné à subir un traitement thermique à température élevée choisi parmi 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 25 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 procédé de préparation d'un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces déposées par pulvérisation cathodique éventuellement assistée par champ 30 magnétique, le procédé comporte la séquence d'étapes suivantes :

- on dépose sur le substrat transparent au moins un revêtement fonctionnel comprenant au moins une couche fonctionnelle à base d'argent présentant une épaisseur comprise entre 2 et 10 nm et au moins une couche fonctionnelle à base de niobium présentant une épaisseur comprise entre 2 et 10 nm, située en-dessous

et/ou au-dessus et au contact d'au moins une partie de la couche fonctionnelle à base d'argent, puis

- on dépose un revêtement à base de matériaux diélectriques au-dessus de la couche fonctionnelle,
- 5 - on fait subir un traitement thermique au substrat ainsi revêtu.

Ce traitement thermique peut être réalisé à une température supérieure à 200 °C, supérieure à 300 °C ou supérieure à 400 °C, de préférence supérieure 500 °C.

Le traitement thermique est de préférence choisi parmi les traitements de trempe, de recuit, de recuit rapide.

10 Le traitement de trempe ou de recuit est généralement mis en œuvre dans un four, respectivement de trempe ou de recuisson. L'intégralité du matériau, y compris donc le substrat, peut être portée à une température élevée, d'au moins 300°C dans le cas de la recuisson, et d'au moins 500°C, voire 600°C, dans le cas d'une trempe.

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

Le matériau ou le vitrage peut être sous forme de vitrage monolithique ou simple vitrage, de vitrage feuilleté ou d'un vitrage multiple notamment un double-vitrage ou un triple vitrage. L'invention concerne donc également un vitrage transparent comprenant au moins un matériau selon l'invention. Ces matériaux sont de préférence des vitrages 20 montés sur un bâtiment ou un véhicule.

L'empilement est positionné dans le vitrage de sorte que la lumière incidente provenant de l'extérieur traverse le premier revêtement diélectrique avant de traverser la première couche métallique fonctionnelle.

25 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 la face intérieure d'un 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 constitue donc la paroi intérieure du vitrage.

30 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 double vitrage. Toutefois, l'empilement peut également être déposé en face 4.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Exemples

Des empilements de couches minces définis ci-après sont déposés sur des substrats en verre clair sodo-calcique.

- 5 Les empilements sont déposés, de manière connue, sur une ligne de pulvérisation cathodique (procédé magnétron) dans laquelle le substrat vient défiler sous différentes cibles.

Pour ces exemples, les conditions de dépôt des couches déposées par pulvérisation (pulvérisation dite « cathodique magnétron ») sont résumées dans le
10 tableau ci-dessous.

Tab. 1	Cibles employées	Pression dépôt	Gaz	Indice*
Si ₃ N ₄	Si:Al (92:8 % en pds)	2-10*10 ⁻³ mbar	Ar:30-80 % - N ₂ :20-70 %	2,00
NiCr	Ni:Cr (80:20 % at.)	1-5*10 ⁻³ mbar	Ar à 100 %	-
Ag	Ag	2-3*10 ⁻³ mbar	Ar à 100 %	-
Nb	Nb	5-10*10 ⁻³ mbar	Ar à 100 %	-
TiO ₂	TiOx	1,5*10 ⁻³ mbar	Ar 88 % - O ₂ 12 %	2,32

at. : atomique ; pds : poids ; * : à 550 nm.

- Le tableau 2 liste les matériaux et les épaisseurs physiques en nm de chaque couche ou revêtement qui constitue les empilements de type MA et MB en fonction de leur position vis-à-vis du substrat porteur de l'empilement (dernière ligne en bas du tableau). Les épaisseurs données correspondent aux épaisseurs avant trempe.
15

Tab. 2	MA	MB
Revêtement diélectrique - TiOx - Si ₃ N ₄	9 nm 37 nm	9 nm 37 nm
Revêtement fonctionnel	cf. Tab. 3	cf. Tab. 3
Revêtement diélectrique - Si ₃ N ₄	55 nm	55 nm
Substrat : Verre	4 mm	4 mm

- Les matériaux des exemples MA1 à MA3 et MB1 à MB4 comprennent respectivement les empilements de type MA et MB sont deux séries d'essais
20 différentes. Les empilements de ces séries qui diffèrent par la nature du revêtement fonctionnel. Les revêtements fonctionnels comprennent une séquence des plusieurs couches définies dans le tableau 3. La première couche mentionnée correspond à la couche du revêtement fonctionnel la plus proche du substrat. Les épaisseurs données dans ce tableau sont des épaisseurs physiques en nanomètres.

Tab.3	Revêtement Fonctionnel (nm)	Ep. Tot.			Nb/Ag
		Ag	Nb	RF	
MA1	Nb (2,3)/ Ag (6)/ Nb (4,2)	6	6,5	12,5	1,08
MA2	Nb (2,3)/ Ag (5)/ Nb (4,5)	5	6,8	11,8	1,36
MA3	Nb (2,3)/ Ag (4,5)/ Nb (4,7)	4,5	7	11,5	1,56
MB1	Nb (2,3)/ Ag (5)/ Nb (4,5)	5	6,8	11,8	1,36
MB2	Nb (1,5)/ NiCr (0,7)/ Ag (5)/ NiCr (0,7)/ Nb (3,8)	5	5,3	11,7	1,06
MB3	Nb (1,4)/ NiCr (0,9)/ Ag (5)/ NiCr (0,9)/ Nb (3,6)	5	5	11,8	1
MB4	NiCr (2,3)/ Ag (5)/ NiCr (4,5)	5	0	11,8	0

I. Performances « contrôle solaire » et colorimétrie

Le tableau 4 liste les principales caractéristiques optiques mesurées lorsque les matériaux MA1 à MA3 sont montés en simple vitrage, l'empilement étant positionné en face 2, la face 1 du vitrage étant la face la plus à l'extérieur du vitrage, comme habituellement.

Pour ces vitrages,

- TL indique la transmission lumineuse dans le visible en %, mesurée selon l'illuminant D65 à 2° Observateur ;
- RLe indique : la réflexion lumineuse dans le visible en %, mesurée selon l'illuminant D65 à 2° Observateur du côté de la face la plus à l'extérieur, la face 1 ;
- a*Re et b*Re indiquent les couleurs en réflexion a* et b* dans le système L*a*b* mesurées selon l'illuminant D65 à 2° Observateur du côté de la face la plus à l'extérieur et mesurées ainsi perpendiculairement au vitrage.
- RLi indique la réflexion lumineuse dans le visible en %, mesurée selon l'illuminant D65 à 2° Observateur du côté de la face intérieure, la face 2 ;
- a*Ri et b*Ri indiquent les couleurs en réflexion a* et b* dans le système L*a*b* mesurées selon l'illuminant D65 à 2° Observateur du côté de la face intérieure et mesurées ainsi perpendiculairement au vitrage,
- Abs. indique l'absorbance dans le visible en % correspond à (100 - TL% - RLi%) mesurée selon l'illuminant D65 à 2° Observateur.

Ces caractéristiques sont mesurées pour le vitrage muni de l'empilement d'abord en sortie de la ligne magnétron puis après un traitement thermique de type trempe consistant notamment en un recuit à 650 °C pendant 10 minutes.

Le tableau 4 précise également les variations relatives de chaque caractéristique imputable au traitement thermique. Par exemple, la variation de la transmission lumineuse a été calculée de la façon suivante : ATL = (TL% après TT - TL% avant TT)/(TL% avant TT) x 100 avec TT signifiant traitement thermique.

Tab.4	TT	Réflexion int.			Réflexion ext.			Abs.	TL	Δ TL	Δ RLi	Δ RLe	Δ Abs
		RLi	a [*] Ri	b [*] Ri	RLe	a [*] Re	b [*] Re						
MA1	Avant	3,8	26,1	-19,4	15,2	2,3	-16,4	43,3	53,0	4	5	8	1
	Après	4	24,7	-14,4	16,4	1,7	-13,9	43,9	50,8				
MA2	Avant	3,9	26	-16,9	15,4	2,3	-15,8	43,3	52,8	3	5	8	4
	Après	4,1	24,9	-13,1	16,7	1,7	-12,7	44,9	51,0				
MA3	Avant	4,8	22,1	-5,7	15	2,8	-15,1	43,3	51,9	2	4	7	1
	Après	5	20,3	-1	16	2,1	-11,8	43,9	51,1				

Le tableau 5 concerne les performances des matériaux et montre les variations relatives d'émissivité imputable au traitement thermique. La variation d'émissivité a été
5 calculée de la façon suivante : $\Delta \epsilon = (\epsilon \text{ après TT} - \epsilon \text{ avant TT}) / (\epsilon \text{ avant TT}) \times 100$.

Tab.5	TT	Performances				$\Delta \epsilon$
		g	s	ϵ	Ug	
MA1	Avant	46,8	1,13	22,5	3,9	5
	Après	48,1	1,10	21,3	3,9	
MA2	Avant	47,4	1,11	28,5	4,1	1
	Après	46,7	1,09	28,1	4,1	
MA3	Avant	47,2	1,10	32,2	4,3	0
	Après	47,4	1,08	32,3	4,3	

« g » : Facteurs solaire en %; « s » : Sélectivité ;

« ϵ » : Emissivité en % ; « Ug » : coefficient de transmission thermique.

Selon l'invention, le revêtement fonctionnel selon l'invention permet d'obtenir une
10 valeur de la transmission lumineuse du substrat relativement élevée, tout en conservant un effet isolant notable, malgré l'épaisseur très faible de la couche fonctionnelle métallique à base d'argent, après un traitement thermique.

Les exemples montrent que les matériaux selon l'invention présentent un très bon compromis entre la transmission lumineuse TL, le facteur solaire et l'émissivité. Il
15 apparaît clairement que ses très bonnes propriétés initiales ne sont absolument pas dégradées lors que le vitrage est soumis au traitement thermique.

La solution de l'invention permet d'obtenir une stabilité des caractéristiques du vitrage avant et après le traitement thermique. Les matériaux présentent ainsi une remarquable stabilité des caractéristiques optiques et colorimétriques avant et après le
20 traitement thermique.

Les matériaux selon l'invention présentent notamment un coefficient d'émissivité, suffisamment faible notamment inférieure à 35 %, voire inférieure à 25 %. De plus, après le traitement thermique, les matériaux selon l'invention présentent une émissivité de préférence sensiblement améliorée, ou tout au moins sensiblement inchangée.

II. Tests de résistance au vieillissement et à l'abrasion

Des essais selon la norme EN 1096 pour évaluer la résistance de l'empilement de couches minces au vieillissement climatique et à l'abrasion ont été réalisé et 5 notamment :

- le test de résistance aux attaques acides (Annexe C de la norme) appelé Test S0₂,
- le test de résistance au brouillard salin neutre (Annexe D de la norme) appelé Test BSN,
- le test de résistance à la condensation neutre (Annexe B de la norme) appelé Test 10 haute humidité HH,
- le test de résistance à l'abrasion également Test Taber.

Un test Erichsen à la Brosse également été réalisé.

Une analyse par microscopie optique après certains tests a été réalisée. Elle permet de mettre en évidence la présence de défauts. Les appréciations suivantes ont 15 rapportées après observation microscopique :

- «-» : Présence de beaucoup de piqûres,
- «0» : Présence de quelques piqûres,
- «+» : Pratiquement pas de piqûres.

Les appareils suivants ont été utilisés :

- 20 - Minolta n°ISO 1325,
- Enceinte S0₂ n°ISO 1038,
- Perkin Elmer n°ISO 1043, Miroir W 1 n°1066.
- Enceinte Brouillard salin neutre (BSN) n°ISO 981
- Enceinte Haute humidité (HH),
- 25 - Cabine à lumière n°ISO 732,
- Microscope n°ISO 185.

La taille des échantillons est de 10x1 0cm. A défaut d'indications contraires, les mesures ont été réalisées après traitement thermique tel que défini ci-dessus.

30 **11.1. Tests sur les matériaux de type MA**

a. Test SO₂

Tab. 6	Cycles	ΔE couche		ϵ	
		BT	AT	BT	AT
MA1	0	-	-	23,67	22,73
	15	0,33	1,77	24,10	22,86
	25	3,49	2,67	24,64	22,71
MA3	0	-	-	33,01	33,82
	15	0,69	0,24	33,34	33,83
	25	3,21	1,09	33,41	33,77
	45	1,87	0,94	33,51	33,91

BT : Avant TT, AT : Après TT.

Tab. 7	Cycles	Cabine à lumière		Microscope optique	
		BT	AT	BT	AT
MA1	25	NOK	OK	-	+
MA3	25	OK	OK	+	+
	45	OK	OK	+	+

Les matériaux MA1 après traitement thermique et MA3 avant et après traitement thermique sont satisfaisants. L'exemple MA1 avant traitement thermique (BT) n'est pas 5 satisfaisant après 25 cycles. L'émissivité augmente, l'aspect visuel à la cabine à lumière ainsi que les photographies au microscope optique ne sont pas acceptables.

b. Test haute humidité (HH)

10 Afin d'évaluer la résistance chimique de l'empilement, un test de vieillissement accéléré appelé test de résistance à haute humidité a été réalisé. Ce test consiste à placer un matériau dans une étuve chauffée à 120 °C pendant 480 minutes présentant une humidité relative de 100 %. L'observation visuelle du matériau selon l'invention après traitement thermique permet de constater l'absence de flou. Les matériaux MA1 15 après traitement thermique et MA3 avant et après traitement thermique ne sont pas dégradés après avoir été soumis 56 jours au test HH. Seul le matériau MA1 avant traitement thermique BT est dégradé lorsqu'il est observé à la cabine à lumière.

c. Test de résistance au brouillard salin neutre (BSN)

20

Les matériaux MA1 à MA3 ne sont pas dégradés après avoir été soumis 56 jours au test BSN. MA1 avant traitement thermique BT est dégradé lorsqu'il est observé à la cabine à lumière. Seuls quelques points de corrosion sont observés sur MA1 après traitement thermique.

25

d. Tests de résistance à l'abrasion

Le test de résistance à l'abrasion a été réalisé avec une charge de 500 g pendant 500 cycles. La TL et le Flou sont donnés en %.

Tab. 8	TT	Initial		500 cycles		Δ	
		TL	Flou	TL	Flou	Δ TL	Δ Flou
MA3	Avant	49,5	0,07	54,4	5,64	4,9	5,57
MA3	Après	49,7	0,04	51	4,1	1,3	4,06

5

Le matériau MA3 est satisfaisant. Les résultats sont acceptables avec des variations de transmission lumineuse inférieure à 5 % pour le test à l'abrasion avant et après traitement thermique.

10 e. Test Erichsen à la Brosse (EBT)

Les matériaux MA1 à MA3 ont été soumis au test Erichsen à la Brosse (EBT), pendant 1000 cycles, avant (EBT) et après trempe (TTEBT). Ce test consiste à frotter l'empilement à l'aide d'une brosse à poil en matériau polymère, l'empilement étant recouvert d'eau. On considère qu'un vitrage satisfait au test si aucune marque n'est visible à l'œil nu. Les matériaux MA1 à MA3 satisfont le test avant et après traitement thermique.

II.2. Tests sur matériaux de type MB

20

a. Test au SO₂

Tab.9	SO ₂	ΔEi	ΔEe	ϵ
MB. 1	initial	4,19	0,31	26,7
	35 cy.			26,7
MB. 2	initial	0,91	0,11	26,7
	35 cy.			26,8
MB. 3	initial	1,04	0,11	26,9
	35 cy.			26,9
MB. 4	initial	15,68	3,86	25,7
	15 cy.			35,6

Tab.10	SO2	Cabine à lumière	Microscope
MB1	35 cy.	OK	0
MB 2	35 cy.	OK	0
MB3	35 cy.	OK	0
MB4	15 cy.	NOK	-

Les exemples MB1 à MB3 sont satisfaisants contrairement à l'exemple comparatif MB4 qui ne l'est pas. L'exemple MB4 ne comprend pas de couche comprenant du niobium

mais uniquement des couches de blocages. En effet, le ΔE_i de l'exemple MB4 est beaucoup trop élevé (>5). De plus, l'émissivité a également trop augmentée (plus de 2 points).

5 b. Test BSN

Tab.11	BSN (jours)	ΔE_i	ΔE_e	ϵ
MB. 1	initial	0,87	0,19	26,3
	42			26,3
MB. 2	initial	2,81	0,15	26,7
	42			26,8
MB. 3	initial	1,66	0,23	26,8
	42			27
MB. 4	initial	13,18	5,06	26,3
	14			34,1

Tab.12	Cabine à lumière	Microscope
MB. 1	Ok	+
MB. 2	Ok	+
MB. 3	Ok	+
MB. 4	NOK	-

Les exemples MB1 à MB3 sont satisfaisants contrairement à l'exemple comparatif MB4 qui ne l'est pas. En effet, le ΔE de l'exemple MB4 est beaucoup trop élevé (>5). De plus, l'émissivité a également trop augmentée (plus de 2 points).

c. Test haute humidité (HH)

Tab.10	HH (jours)	ΔE_i	ΔE_e	ϵ
MB. 1	initial	1,29	0,10	26,3
	42			26,3
MB. 2	initial	1,71	0,19	26
	42			26
MB. 3	initial	3,30	0,09	26,9
	42			26,4
MB. 4	initial	0,42	0,25	26,8
	42			28,8

Tab.11	Cabine à lumière	Microscope
MB. 1	OK	+
MB. 2	OK	+
MB. 3	OK	+
MB. 4	OK	+

Les exemples MB1 à MB3 sont satisfaisants contrairement à l'exemple comparatif MB4 qui ne l'est pas. En effet, l'émissivité de l'exemple MB4 a trop augmentée (2 points).

d. Tests de résistance à l'abrasion

Tab.13	Résistance à l'abrasion après traitement thermique					
	Initial		500 cycles		Delta (500 cycles)	
	TL	Flou	TL	Flou	Δ TL	Δ Flou
MB. 1	51,3	0,3	60,8	3,61	9,50	3,31
MB. 2	51,9	0,41	57,5	3,92	5,60	3,51
MB. 3	52,2	0,44	59,0	3,74	6,80	3,30
MB. 4	59,4	0,35	76,8	3,10	17,40	2,75

Les exemples MB2 et MB3 avec couche de blocage présentent les meilleurs résultats avec notamment une variation de transmission lumineuse beaucoup plus faible.

5 II.3. Conclusion

Les revêtements fonctionnels comprenant une couche d'argent comprise entre deux couches à base de niobium avec éventuellement une ou plusieurs couches de blocage sont préférés.

10 La présence d'une fine couche de blocage au-dessus et/ou en dessous de la couche d'argent donne de bons résultats en termes de résistance à l'abrasion.

Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque l'épaisseur des couches fonctionnelles à base d'argent dans un revêtement fonctionnel, est par ordre de préférence croissant inférieure à 6 nm, comprise de 3 à 6 nm, de 4 à 5,5 nm. Pour 15 cela, on peut comparer les résultats obtenus avec les matériaux MA1 et MA3.

REVENDICATIONS

1. Matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comprenant au moins un revêtement fonctionnel comprenant :
 - au moins une couche fonctionnelle métallique à base d'argent présentant une épaisseur comprise entre 2 et 15 nm,
 - éventuellement au moins une couche de blocage choisie parmi les couches métalliques, les couches de nitrule métallique, les couches d'oxyde métallique et les couches d'oxynitrule métallique d'un ou plusieurs éléments choisis parmi le titane, le nickel, le chrome et le tantale telles que Ti, TiN, TiOx, Ta, TaN, Ni, NiN, Cr, CrN, NiCr, NiCrN,
 - au moins une couche fonctionnelle métallique ou nitrurée à base de niobium située :
 - au contact d'au moins une partie de la couche fonctionnelle à base d'argent ou
 - séparée d'au moins une partie de la couche fonctionnelle à base d'argent par une ou plusieurs couches, choisies parmi des couches de blocage, dont la somme des épaisseurs est inférieure à 5 nm,
 - de préférence, chaque couche métallique à base d'argent est disposée au contact et entre une ou plusieurs couches fonctionnelles métalliques ou nitrurées à base de niobium et/ou une ou plusieurs couches de blocage,
2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le revêtement fonctionnel comprend au moins une couche fonctionnelle à base de niobium située au-dessus d'au moins une partie de la couche fonctionnelle à base d'argent et présentant une épaisseur comprise entre 2 et 10 nm.
3. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le revêtement fonctionnel comprend au moins une couche de niobium située en-dessous d'au moins une partie de la couche fonctionnelle à base d'argent et présentant une épaisseur comprise entre 1 et 10 nm.
4. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le revêtement fonctionnel comprend une couche de blocage située en-dessous et/ou au-dessus d'une couche métallique fonctionnelle à base d'argent.

5. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur d'une couche de blocage est d'au moins 0,2 nm et d'au plus 5,0 nm.

6. Matériau selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le
5 revêtement fonctionnel présente une épaisseur comprise entre 5 et 20 nm.

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'empilement de couches minces comprend au moins un revêtement fonctionnel et au moins deux revêtements diélectriques comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque revêtement fonctionnel soit disposé
10 entre deux revêtements diélectriques.

8. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'empilement de couches minces comprend un seul revêtement fonctionnel.

9. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'empilement de couches minces comprend au moins un revêtement
15 diélectrique comportant au moins une couche diélectrique constituée d'un nitrure ou d'un oxynitrite d'aluminium et/ou de silicium ou d'un oxyde mixte de zinc et d'étain, de préférence d'épaisseur comprise entre 20 et 70 nm.

10. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les revêtements diélectriques situés en-dessous du revêtement
20 fonctionnel comportent une seule couche constituée d'un nitrure ou d'un oxynitrite d'aluminium et/ou de silicium, d'épaisseur comprise entre 30 et 70 nm, de préférence d'une couche constituée de nitrure de silicium, comprenant en outre éventuellement de l'aluminium.

11. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé
25 en ce que le ou les revêtements diélectriques situés au-dessus du revêtement fonctionnel comportent :

- au moins une couche constituée d'un nitrure ou d'un oxynitrite d'aluminium et/ou de silicium, d'épaisseur comprise entre 30 et 60 nm, de préférence d'une couche constituée de nitrure de silicium, comprenant en outre éventuellement de
30 l'aluminium,
- éventuellement au moins une couche de protection d'épaisseur comprise entre 2 et 10 nm.

12. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes tel que le substrat transparent est :

- 35 - en verre, notamment silico-sodo-calcique ou

- en polymère notamment en polyéthylène, en polyéthylène téréphthalate ou en polyéthylène naphtalate.

13. Procédé de préparation d'un matériau comprenant un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces déposées par pulvérisation cathodique 5 éventuellement assistée par champ magnétique, le procédé comporte la séquence d'étapes suivantes :

- on dépose sur le substrat transparent au moins un revêtement fonctionnel comprenant au moins une couche fonctionnelle à base d'argent présentant une épaisseur comprise entre 2 et 10 nm et au moins une couche fonctionnelle à base 10 de niobium présentant une épaisseur comprise entre 2 et 10 nm, située en-dessous et/ou au-dessus et au contact d'au moins une partie de la couche fonctionnelle à base d'argent, puis
- on dépose un revêtement à base de matériaux diélectriques au-dessus de la couche fonctionnelle,
- 15 - on fait subir un traitement thermique au substrat ainsi revêtu.

14. Vitrage comprenant au moins un matériau selon l'une des revendications de matériau 1 à 12.

15. Vitrage selon la revendication précédente, caractérisé en qu'il est sous forme de vitrage monolithique, feuilleté ou multiple, en particulier double vitrage ou triple 20 vitrage.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/052196

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C17/36

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification System followed by classification symbols)
C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Wo 2010/072973 A1 (SAINT GOBAIN [FR] ; REYMOND VINCENT [FR] ; GERARDIN HADIA [FR] ; BELLIOT) 1 July 2010 (2010-07-01) page 1, lines 5-24 page 4, line 11 - page 8, line 14 page 13, line 5 - page 14, line 29 page 16, line 2 - page 19, line 12; examples 4,5 ----- X EP 0 678 484 A2 (SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]) 25 October 1995 (1995-10-25) page 2, lines 1-7 page 3, line 20 - page 4, line 28 ----- A EP 0 912 455 A1 (CARDINAL IG CO [US]) 6 May 1999 (1999-05-06) paragraphs [0002] , [0008] , [0018] - [0020] ; examples 2-4 ----- -/- .	1-15 1-15 1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Spécial catégories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

26 October 2016

07/11/2016

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

Authorized officer

Lecerf, Nicolas

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/FR2016/052196

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 847 965 A1 (SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]) 17 June 1998 (1998-06-17) page 1, lines 3-17 page 3, lines 4-43 ; tabl e 1 -----	1-15
A	Wo 2005/000761 A2 (SAINT GOBAIN [FR] ; BROCHOT JEAN-PI ERRE [FR] ; BELLIOU SYLVAIN [FR]) 6 January 2005 (2005-01-06) page 4, line 11 - page 7, line 17 -----	1-15
A	EP 0 937 013 A1 (SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]) 25 August 1999 (1999-08-25) paragraph [0010] - paragraph [0024] ; exampl es 1-2 -----	1-15
A	EP 0 718 250 A2 (SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]) 26 June 1996 (1996-06-26) page 3, line 5 - page 4, line 23 page 5, line 1 - line 35 page 6, lines 9-13 ; exampl e 1; tabl e 1 -----	1-15
1		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2016/052196

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
Wo 2010072973	AI 01-07-2010	CA 2747695 AI CN 102325733 A EA 201170867 AI EP 2379463 AI FR 2940271 AI JP 5798040 B2 JP 2012513369 A KR 20110097939 A US 2011300319 AI Wo 2010072973 AI			01-07-2010 18-01-2012 30-01-2012 26-10-2011 25-06-2010 21-10-2015 14-06-2012 31-08-2011 08-12-2011 01-07-2010
EP 0678484	A2 25-10-1995	DE 69510488 D1 DE 69510488 T2 EP 0678484 A2 ES 2135671 T3 FR 2719036 AI			05-08-1999 17-02-2000 25-10-1995 01-11-1999 27-10-1995
EP 0912455	AI 06-05-1999	AT 326436 T AU 738184 B2 AU 3228097 A CA 2258671 AI DE 69735886 T2 EP 0912455 AI JP 3322347 B2 JP 2000501691 A KR 20000022088 A US 6060178 A US 6231999 B1 WO 9748649 AI			15-06-2006 13-09-2001 07-01-1998 24-12-1997 26-10-2006 06-05-1999 09-09-2002 15-02-2000 25-04-2000 09-05-2000 15-05-2001 24-12-1997
EP 0847965	AI 17-06-1998	AT 280140 T DE 69731268 D1 DE 69731268 T2 EP 0847965 AI ES 2231849 T3 FR 2757151 AI JP 4633872 B2 JP H10217378 A PT 847965 E US 6045896 A US 6322881 B1 US 2002045037 AI			15-11-2004 25-11-2004 28-09-2006 17-06-1998 16-05-2005 19-06-1998 23-02-2011 18-08-1998 31-03-2005 04-04-2000 27-11-2001 18-04-2002
Wo 2005000761	A2 06-01-2005	BR PI0411964 A CA 2530652 AI CN 1842503 A EP 1644297 A2 FR 2856678 AI JP 4787744 B2 JP 2007516144 A KR 20060027366 A US 2006257670 AI WO 2005000761 A2			29-08-2006 06-01-2005 04-10-2006 12-04-2006 31-12-2004 05-10-2011 21-06-2007 27-03-2006 16-11-2006 06-01-2005
EP 0937013	AI 25-08-1999	AT 227698 T CZ 9901009 A3 DE 69809385 D1 DE 69809385 T2			15-11-2002 17-11-1999 19-12-2002 11-09-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2016/052196

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
		EP	0937013 A1	25-08-1999
		ES	2187052 T3	16-05-2003
		FR	2766174 A1	22-01-1999
		JP	2001500813 A	23-01-2001
		PL	332285 A1	30-08-1999
		PT	937013 E	31-03-2003
		US	2003235719 A1	25-12-2003
		US	2008261035 A1	23-10-2008
		Wо	9905072 A1	04-02-1999
<hr/>				
EP 0718250	A2	26-06-1996	AT 245132 T	15-08-2003
			AT 479637 T	15-09-2010
			DE 69531281 D1	21-08-2003
			DE 69531281 T2	13-05-2004
			EP 0718250 A2	26-06-1996
			EP 1382583 A2	21-01-2004
			ES 2203633 T3	16-04-2004
			ES 2351854 T3	11-02-2011
			FR 2728559 A1	28-06-1996
			JP 4018168 B2	05-12-2007
			JP H08238710 A	17-09-1996
			US 5935702 A	10-08-1999
			US 2002102394 A1	01-08-2002
			US 2003215622 A1	20-11-2003
			US 2004241457 A1	02-12-2004
<hr/>				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/052196

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C03C17/36

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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal , WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	Wo 2010/072973 A1 (SAINT GOBAIN [FR] ; REYMOND VINCENT [FR] ; GERARDIN HADIA [FR] ; BELLIOT) 1 juillet 2010 (2010-07-01) page 1, lignes 5-24 page 4, ligne 11 - page 8, ligne 14 page 13, ligne 5 - page 14, ligne 29 page 16, ligne 2 - page 19, ligne 12; exemples 4,5 ----- EP 0 678 484 A2 (SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]) 25 octobre 1995 (1995-10-25) page 2, lignes 1-7 page 3, ligne 20 - page 4, ligne 28 ----- EP 0 912 455 A1 (CARDINAL IG Co [US]) 6 mai 1999 (1999-05-06) alinéas [0002] , [0008] , [0018] - [0020] ; exemples 2-4 ----- -/- .	1-15 1-15 1-15

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

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

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

"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

"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)

"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

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

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26 octobre 2016

07/11/2016

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

Lecerf, Nicolás

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/052196

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'Indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 847 965 A1 (SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]) 17 jui n 1998 (1998-06-17) page 1, lignes 3-17 page 3, lignes 4-43 ; tabl eau 1 -----	1-15
A	Wo 2005/000761 A2 (SAINT GOBAIN [FR] ; BROCHOT JEAN-PI ERRE [FR] ; BELLIOU SYLVAIN [FR]) 6 janvi er 2005 (2005-01-06) page 4, ligne 11 - page 7, ligne 17 -----	1-15
A	EP 0 937 013 A1 (SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]) 25 août 1999 (1999-08-25) al inéa [0010] - al inéa [0024] ; exempl es 1-2 -----	1-15
A	EP 0 718 250 A2 (SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]) 26 jui n 1996 (1996-06-26) page 3, ligne 5 - page 4, ligne 23 page 5, ligne 1 - ligne 35 page 6, lignes 9-13 ; exempl e 1; tabl eau 1 -----	1-15
1		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/052196

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
Wo 2010072973	AI	01-07-2010	CA 2747695	AI		01-07 -2010
			CN 102325733	A		18-01 -2012
			EA 201170867	AI		30- 01-2012
			EP 2379463	AI		26-10 -2011
			FR 2940271	AI		25-06 -2010
			JP 5798040	B2		21-10 -2015
			JP 2012513369	A		14-06 -2012
			KR 20110097939	A		31- 08-2011
			US 2011300319	AI		08-12 -2011
			Wo 2010072973	AI		01-07 -2010
<hr/>						
EP 0678484	A2	25-10-1995	DE 69510488	DI		05-08-1999
			DE 69510488	T2		17-02-2000
			EP 0678484	A2		25-10-1995
			ES 2135671	T3		01-11-1999
			FR 2719036	AI		27-10-1995
<hr/>						
EP 0912455	AI	06-05-1999	AT 326436	T		15-06 -2006
			AU 738184	B2		13-09 -2001
			AU 3228097	A		07-01 -1998
			CA 2258671	AI		24-12 -1997
			DE 69735886	T2		26-10 -2006
			EP 0912455	AI		06-05 -1999
			JP 3322347	B2		09-09 -2002
			JP 2000501691	A		15-02 -2000
			KR 20000022088	A		25-04 -2000
			US 6060178	A		09-05 -2000
			US 6231999	BI		15-05 -2001
			WO 9748649	AI		24-12 -1997
<hr/>						
EP 0847965	AI	17-06-1998	AT 280140	T		15-11 -2004
			DE 69731268	DI		25-11 -2004
			DE 69731268	T2		28-09 -2006
			EP 0847965	AI		17-06 -1998
			ES 2231849	T3		16-05 -2005
			FR 2757151	AI		19-06 -1998
			JP 4633872	B2		23-02 -2011
			JP H10217378	A		18-08 -1998
			PT 847965	E		31-03 -2005
			US 6045896	A		04-04 -2000
			US 6322881	BI		27-11 -2001
			US 2002045037	AI		18-04 -2002
<hr/>						
Wo 2005000761	A2	06-01-2005	BR PI0411964	A		29-08 -2006
			CA 2530652	AI		06-01 -2005
			CN 1842503	A		04-10 -2006
			EP 1644297	A2		12-04 -2006
			FR 2856678	AI		31-12 -2004
			JP 4787744	B2		05-10 -2011
			JP 2007516144	A		21-06 -2007
			KR 20060027366	A		27-03 -2006
			US 2006257670	AI		16-11 -2006
			WO 2005000761	A2		06-01 -2005
<hr/>						
EP 0937013	AI	25-08-1999	AT 227698	T		15-11-2002
			CZ 9901009	A3		17-11-1999
			DE 69809385	DI		19-12-2002
			DE 69809385	T2		11-09-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/052196

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
		EP	0937013 AI	25-08 - 1999
		ES	2187052 T3	16-05 - 2003
		FR	2766174 AI	22- 01- 1999
		JP	2001500813 A	23- 01-2001
		PL	332285 AI	30- 08- 1999
		PT	937013 E	31- 03-2003
		US	2003235719 AI	25-12 - 2003
		US	2008261035 AI	23-10 - 2008
		WO	9905072 AI	04-02 - 1999
<hr/>				
EP 0718250	A2	26-06-1996	AT 245132 T	15-08 - 2003
			AT 479637 T	15- 09- 2010
			DE 69531281 D1	21-08 - 2003
			DE 69531281 T2	13-05 - 2004
			EP 0718250 A2	26-06 - 1996
			EP 1382583 A2	21-01 - 2004
			ES 2203633 T3	16- 04- 2004
			ES 2351854 T3	11-02 - 2011
			FR 2728559 AI	28-06 - 1996
			JP 4018168 B2	05-12 - 2007
			JP H08238710 A	17- 09- 1996
			US 5935702 A	10-08 - 1999
			US 2002102394 AI	01- 08- 2002
			US 2003215622 AI	20-11 - 2003
			US 2004241457 AI	02- 12- 2004
<hr/>				