

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
17 août 2006 (17.08.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/085022 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C03C 4/08 (2006.01) C03C 3/091 (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01) C03C 3/095 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/050102

(22) Date de dépôt international : 6 février 2006 (06.02.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0550362 8 février 2005 (08.02.2005) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-
GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; "les Miroirs", 18
Avenue D'alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : TEYSSE-
DRE, Laurent [FR/FR]; 57 Rue Auguste Lançon, F-75013
Paris (FR).

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

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,

AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: GLASS COMPOSITION FOR PRODUCTION OF GLAZING ABSORBING ULTRAVIOLET AND INFRARED RA-
DIATION

(54) Titre : COMPOSITION DE VERRE DESTINEE A LA FABRICATION DE VITRAGES ABSORBANT LES RADIATIONS
ULTRAVIOLETTES ET INFRAROUGES.

(57) Abstract: The invention relates to a glass composition for production of glazing absorbing ultraviolet and infrared radiation, comprising the following oxides with a content by weight varying within the given limits SiO₂ 65 - 80 %, Al₂O₃ 0 - 5 %, B₂O₃ 0 - 5 %, CaO 5 - 15 %, MgO 0 - 2 %, Na₂O 9 - 18 %, K₂O 0 - 10 %, BaO 0 - 5 %, characterised in further comprising the following absorbing agents with a content by weight varying within the given limits: Fe₂O₃ (total iron) 0.7 - 1.6 %, CeO₂ 0.1 - 1.2 % TiO₂ 0 - 1.5 % the glass having a redox factor less than or equal to 0.23 and having no tungsten oxide WO₃.

(57) Abrégé : Composition de verre destinée a la fabrication de vitrages absorbant les radiations ultraviolettes et infrarouges, comprenant les oxydes ci-après, dans une teneur variant dans les limites pondérales suivantes : SiO₂ 65 80 % Al₂O₃ 0 5 % B₂O₃ 0 5 % CaO 5 15 % MgO 0 2 % Na₂O 9 18 % K₂O 0 10 % BaO 0 5 % caractérisée en ce qu'elle comprend en outre les agents absorbants ci-après dans une teneur variant dans les limites pondérales suivantes : Fe₂O₃ (fer total) 0,7 à 1,6 % CeO₂ 0,1 à 1,2 % TiO₂ 0 à 1,5 % le verre présentant un facteur redox inférieur ou égal à 0,23 et étant exempt d'oxyde de tungstène WO₃.



WO 2006/085022 A1

COMPOSITION DE VERRE DESTINEE A LA FABRICATION DE VITRAGES
5 ABSORBANT LES RADIATIONS ULTRAVIOLETTES ET INFRAROUGES

L'invention se rapporte à une composition de verre de type silico-sodo-
10 calcique absorbant les radiations infrarouges et ultraviolettes. Plus précisément,
l'invention concerne une composition de verre pour la réalisation de verres plats
par flottage sur un bain de métal fondu tel que l'étain (procédé "float"), ces verres
plats étant destinés notamment, mais pas exclusivement, à former des pare-brise
et des vitrages latéraux situés à l'avant d'un véhicule.

15 Les vitrages automobiles sont soumis à des exigences très strictes. En
matière de propriétés optiques, ces exigences sont parfois régies par voie de
réglementation, par exemple lorsqu'il s'agit de la transmission lumineuse d'un
pare-brise. Ainsi, un vitrage destiné à la réalisation d'un pare-brise doit-il présenter
un facteur de transmission lumineuse globale sous illuminant A (TL_A) au moins
20 égale à 75 %. Les vitrages destinés à la réalisation des latéraux avant doivent
présenter, dans les mêmes conditions, un facteur TL_A au moins égal à 70 %. La
transmission énergétique des vitrages est souvent réduite pour améliorer le
confort thermique de l'utilisateur ou pour diminuer l'émission de gaz nocifs pour
l'environnement grâce à la réduction de la consommation des véhicules qui sont
25 équipés de climatiseurs. Pour éviter la dégradation des garnitures intérieures, les
constructeurs automobiles demandent que les vitrages présentent également une
faible transmission des radiations ultraviolettes. Les vitrages qui ont la faculté
d'absorber à la fois dans les parties du spectre lumineux correspondant aux
infrarouges et aux ultraviolets satisfont donc à ces exigences.

30 Ces vitrages sont couramment fabriqués par le procédé « Float » qui
comprend la fusion des matières vitrifiables et le flottage du verre en fusion sur un
bain de métal fondu, en général de l'étain, pour former un ruban de verre. Ce
ruban est ensuite découpé en feuilles qui peuvent subséquemment être bombées

ou subir un traitement de renforcement de leurs propriétés mécaniques, par exemple une trempe thermique ou chimique.

Les compositions qui conviennent à la production du verre flotté sont généralement composées d'une matrice verrière du type silico-sodo-calcique, et
5 comprennent fréquemment des agents absorbant dans certaines régions du spectre optique (agents colorants et/ou absorbant le rayonnement infrarouge et/ou ultraviolet).

La matrice silico-sodo-calcique utilisée traditionnellement pour ce type de verre comprend les constituants suivants (en pourcentages massiques) :

10	SiO ₂	60 à 75 %
	Al ₂ O ₃	0 à 5 %
	BaO	0 à 5 %
	CaO	5 à 16 %
	MgO	0 à 10 %
15	Na ₂ O	10 à 20 %
	K ₂ O	0 à 10 %

L'agent absorbant optique le plus courant est le fer, présent dans le verre à la fois sous forme d'ion ferrique, lequel absorbe le rayonnement ultraviolet, et sous
forme d'ion ferreux, qui absorbe principalement le rayonnement infrarouge. Les
20 verres contenant uniquement du fer comme agent absorbant optique présentent habituellement une coloration verte due à la présence des deux formes ioniques précitées : un contrôle précis des quantités relatives en fer ferrique et en fer ferreux (et donc du « redox », défini comme la quantité massique de fer ferreux exprimée en FeO rapportée à la quantité massique de fer total exprimée en
25 Fe₂O₃) permet d'atteindre la coloration et les performances optiques désirées.

Il est apparu toutefois que la protection contre les rayonnements ultraviolets assurée par l'oxyde de fer seul peu s'avérer insuffisante. Pour pallier cet inconvénient, il a été proposé d'ajouter à la matrice verrière des agents absorbant
spécifiquement dans l'UV, tels que l'oxyde de cérium (CeO₂) ou l'oxyde de titane
30 (TiO₂).

Ainsi dans WO-A-91/07356 sont proposés des verres silico-sodo-calciques de 3 à 5 mm d'épaisseur dont les propriétés de transmission infrarouge et ultraviolette sont obtenues grâce à l'ajout de 0,7 à 1,25 % d'oxyde de fer associant une valeur de redox de 0,23 à 0,29, de CeO₂ et, optionnellement, TiO₂. Les verres

décrits sont constitués d'une matrice silico-sodo-calcique traditionnelle comprenant de l'oxyde de magnésium en une quantité supérieure à 3 %.

Dans EP-A-469 446 sont également décrits des verres de matrice silico-sodo-calcique standard. Leurs propriétés optiques sont obtenues grâce à des verres de redox inférieur à 0,275, de teneur totale en oxyde de fer supérieure à 0,85 % et avec une teneur limitée en CeO_2 , inférieure à 0,5 %. Les verres décrits sont des verres riches en oxyde de fer et oxydés, donc économiques car exploitant au maximum la capacité d'absorption des rayons ultraviolets par le fer ferrique afin d'ajouter une quantité minimale en CeO_2 . Un inconvénient des verres oxydés réside toutefois dans leur moindre absorption dans l'infrarouge, cette dernière étant assurée par l'ion ferreux.

WO-A-94/14716 décrit des verres dont la composition de la matrice est modifiée afin leur conférer une plus grande absorption dans l'infrarouge et une plus faible absorption dans le visible, donc une sélectivité dans l'infrarouge (c'est-à-dire le rapport de la transmission lumineuse sur la transmission énergétique) accrue. Une caractéristique essentielle de ces matrices est leur faible quantité de MgO (de 0 à 2 %). Les verres décrits possèdent un redox compris entre 0,28 et 0,30 et présentent pour certains de bonnes propriétés d'absorption du rayonnement ultraviolet grâce à l'ajout d'oxyde de cérium.

Le brevet US 6 133 179 décrit l'usage d'oxyde de tungstène WO_3 dans des verres de différentes matrices, dont la matrice modifiée décrite dans la demande WO-A-94/14716 susmentionnée, afin d'obtenir de faibles valeurs de transmission ultraviolette.

Les verres précités ont pour inconvénient majeur d'avoir un prix de revient élevé du fait qu'ils renferment de l'oxyde de cérium, éventuellement de l'oxyde de titane et/ou de l'oxyde de tungstène, lesquels oxydes sont très onéreux. Bien que présents en faibles quantités, ces oxydes contribuent en effet à augmenter le coût du verre de manière significative.

La présente invention a pour but de fournir une composition de verre de type silico-sodo-calcique à la fois économique et permettant de former un verre possédant des propriétés de transmission dans le visible, l'infrarouge et l'ultraviolet au moins équivalentes à celles des compositions connues utilisables en tant que vitrage automobile, notamment de pare-brise et latérales situées à l'avant du véhicule.

Un autre but de l'invention est de proposer une composition de verre susceptible d'être mise en œuvre dans les conditions du procédé « float » opérant par flottage du verre sur un bain de métal fondu.

Ces buts sont atteints selon la présente invention par la composition de type
5 silico-sodo-calcique comprenant les oxydes ci-après, dans une teneur variant dans les limites pondérales suivantes :

	SiO ₂	65 - 80 %
	Al ₂ O ₃	0 - 5 %
	B ₂ O ₃	0 - 5 %
10	CaO	5 - 15 %
	MgO	0 - 2 %
	Na ₂ O	9 - 18 %
	K ₂ O	0 - 10 %
	BaO	0 - 5 %

15 et les agents absorbants ci-après dans une teneur variant dans les limites pondérales suivantes :

	Fe ₂ O ₃ (fer total)	0,7 à 1,6 %
	CeO ₂	0,1 à 1,2 %
	TiO ₂	0 à 1,5 %

20 le verre présentant un facteur rédox inférieur ou égal à 0,23 et étant exempt d'oxyde de tungstène WO₃.

On convient ici que la composition de verre silico-sodo-calcique peut comprendre, outre les impuretés inévitables, une faible proportion (jusqu'à 1 %) d'autres constituants par exemple des agents aidant à la fusion ou à l'affinage du
25 verre (SO₃, Cl, Sb₂O₃, As₂O₃) ou provenant d'un ajout éventuel de calcin recyclé dans le mélange vitrifiable.

Dans le contexte de l'invention, par "rédox" on entend le rapport de la teneur pondérale de l'oxyde ferreux exprimé sous forme de FeO à la teneur pondérale en fer total exprimé sous forme d'oxyde Fe₂O₃.

30 Les verres selon l'invention présentent une transmission lumineuse (TL_A) généralement supérieure ou égale à 65 %, notamment 70 % et une transmission énergétique (TE) inférieure ou égale à 46 %, voire à 44 % et même à 43 % pour une épaisseur de 3 à 5 mm. Conformément à l'invention, on définit la transmission lumineuse (TL_A) comme étant calculée en utilisant l'illuminant A, la transmission

ultraviolette (TUV) étant calculée selon la norme ISO 9050, et la transmission énergétique (TE) calculée en utilisant la distribution spectrale solaire de Parry Moon (masse d'air = 2).

La sélectivité est définie comme étant le rapport de la transmission lumineuse (TLA) sur la transmission énergétique (TE) pour une épaisseur donnée.

La composition selon l'invention permet d'obtenir un verre présentant une sélectivité élevée, ce qui est particulièrement avantageux lorsque celui-ci est destiné à former des vitrages pour l'automobile. Un tel verre permet en effet de limiter l'échauffement lié au rayonnement solaire et d'accroître de ce fait le confort thermique dans l'habitacle. De préférence, la sélectivité du verre pour une épaisseur variant de 3 à 5 mm est égale ou supérieure à 1,60, voire 1,62, et mieux encore est supérieure ou égale à 1,65.

La composition selon l'invention permet d'obtenir un verre possédant de préférence, pour une épaisseur variant de 3 à 5 mm, une TUV au plus égale à 14 %, notamment 12 % et même à 10 %.

Dans les verres selon l'invention, la silice SiO_2 est généralement maintenue dans des limites très étroites pour les raisons suivantes : au-dessus d'environ 80 %, la viscosité du verre et son aptitude à la dévitrification augmentent fortement ce qui rend plus difficile sa fusion et sa coulée sur un bain d'étain fondu, et au-dessous de 65 %, la résistance hydrolytique du verre décroît rapidement et la transmission dans le visible diminue également.

Les oxydes alcalins Na_2O et K_2O facilitent la fusion du verre et permettent d'ajuster sa viscosité aux températures élevées afin de la maintenir proche de celle d'un verre standard. K_2O peut être utilisé jusqu'à 5 % environ car au-delà se pose le problème du coût élevé de la composition. Par ailleurs, l'augmentation du pourcentage de K_2O ne peut se faire, pour l'essentiel, qu'au détriment de Na_2O ce qui contribue à augmenter la viscosité. La somme des teneurs en Na_2O et K_2O , exprimées en pourcentages pondéraux, est de préférence égale ou supérieure à 10 %, et avantageusement inférieure à 20 %, notamment inférieure ou égale à 15 %, voire à 14 %. Il apparaît en effet qu'en deçà de 15 %, les ions ferriques aient un environnement chimique modifié, accroissant leur capacité à absorber le rayonnement ultraviolet, ce qui compense notamment l'absence d'oxyde de tungstène.

Les oxydes alcalino-terreux permettent d'adapter la viscosité du verre aux conditions d'élaboration du verre.

MgO joue également un rôle particulièrement important dans les propriétés de transmission des verres, du fait de son effet de modification de la forme de la bande d'absorption du fer ferreux. Sa teneur doit impérativement être inférieure ou égale à 2 %. De manière préférée, la teneur en MgO des verres selon l'invention est inférieure ou égale à 1 %, ou même inférieure ou égale à 0,5 %.

CaO permet de diminuer la viscosité du verre à haute température et d'augmenter sa résistance hydrolytique. La compensation de la baisse de MgO se fait de préférence sur l'oxyde CaO, plutôt que sur SiO₂ et Na₂O, respectivement pour des raisons de viscosité et de coût. Pour ces différentes raisons, la teneur en CaO est de préférence supérieure ou égale à 9 %, de préférence encore supérieure à 10,5 %.

BaO permet d'augmenter la transmission lumineuse et il peut être ajouté dans la composition selon l'invention dans une teneur inférieure à 5 %. BaO a une influence beaucoup plus faible que MgO et CaO sur la viscosité du verre et l'augmentation de sa teneur se fait essentiellement au détriment des oxydes alcalins, de MgO et surtout de CaO. Toute augmentation importante de BaO contribue donc à augmenter la viscosité du verre, notamment aux basses températures. De manière préférée, les verres selon l'invention sont exempts de BaO.

Outre le respect des limites définies précédemment pour la variation de la teneur de chaque oxyde alcalino-terreux, il est préférable pour obtenir les propriétés de transmission recherchées, de limiter la somme des pourcentages pondéraux de MgO, CaO et BaO à une valeur égale ou inférieure à 15 %.

L'utilisation des agents absorbants dans les limites de l'invention permet d'ajuster au mieux les propriétés optiques du verre et de conférer les performances recherchées.

Comme indiqué précédemment, l'oxyde de fer est présent sous forme d'ions ferrique et ferreux. Les ions ferriques absorbent dans l'ultraviolet et confèrent une légère coloration jaune au verre, tandis que les ions ferreux absorbent fortement dans l'infrarouge tout en colorant le verre en bleu. Le redox joue un rôle déterminant dans l'obtention des propriétés du verre de la présente invention. Dans les conditions de redox habituellement pratiquées dans le cadre d'une

installation « float », et en l'absence d'autres colorants, les verres contenant de l'oxyde de fer présentent une coloration verte comme déjà explicité. Les propriétés optiques du fer ferreux sont dues à une bande d'absorption présentant son maximum d'absorption autour d'une longueur d'onde allant de 1000 à 1100 nm (donc dans le domaine infrarouge), et s'étendant dans le domaine des longueurs d'onde visibles. L'effet de la modification de la matrice vitreuse tel que décrit dans la demande WO-A-94/14716, et notamment de la diminution de la teneur en MgO dans la matrice vitreuse, est de modifier la forme de cette bande d'absorption, en particulier en la décalant vers l'infrarouge. Il en résulte des verres présentant une plus forte sélectivité infrarouge, soit une plus faible transmission énergétique que celle des verres à matrice standard, pour une transmission lumineuse équivalente.

Les inventeurs ont découvert de manière surprenante qu'en élaborant le verre à matrice modifiée dans des conditions oxydantes (à un redox inférieur ou égal à 0,23 et de préférence inférieur ou égal à 0,19) avec une teneur en fer particulière, il est possible d'obtenir des verres ayant des propriétés de transmission lumineuse, énergétique et ultraviolette similaires à celles de verres à matrice standard, mais plus économiques du fait qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser une quantité d'oxyde de cérium et/ou d'oxyde de titane aussi importante. L'effet de la composition de la matrice, et notamment de la faible teneur en MgO sur l'obtention de propriétés optiques de même degré que celles présentées par un verre traditionnel en utilisant une moindre teneur en oxydes de cérium et/ou de titane s'est révélé être tout à fait inattendu.

Conformément à l'invention, la teneur en oxyde de fer peut varier de 0,7 à 1,6 %. Lorsque la teneur est inférieure à 0,7 %, la transmission des verres obtenus est trop élevée, notamment dans les domaines infrarouge et ultraviolet. Une teneur supérieure à 1,6 % ne permet pas d'avoir une transmission lumineuse satisfaisant les exigences réglementaires pour un usage en tant que pare-brise ou vitrage latéral avant d'automobile. En outre, la fusion de telles compositions à teneur élevée en fer est rendue difficile, notamment lorsqu'elle s'opère en four à flammes du fait de la présence de fer ferreux en quantité importante, ce dernier étant responsable d'une trop faible transmission du rayonnement émis par les flammes dans le bain de verre. De manière préférée, la teneur en oxyde de fer

des verres selon l'invention est supérieure ou égale à 0,8 %, avantageusement inférieure ou égale à 1,3 %, et mieux encore inférieure ou égale à 0,95 %.

5 Le redox du verre est maintenu à une valeur inférieure ou égale à 0,23, notamment 0,19, pour des raisons liées essentiellement aux propriétés optiques des verres obtenus, mais aussi à la fusion et à l'affinage du verre. Pour contrôler le redox, on peut utiliser des agents oxydants connus tels que le sulfate de sodium, et/ou des agents réducteurs tels que du coke en quantité adéquate. L'avantage économique des verres selon l'invention est à son optimum lorsque les
10 verres sont oxydés, car le principal agent absorbant UV est alors le fer ferrique. Un autre avantage de l'utilisation de verres oxydés dans la production de vitrages à faible transmission UV découle du fait que la trempe thermique permet de diminuer de façon très significative la TUV des vitrages, ce d'autant plus que le verre contient plus de fer ferrique. Le redox des verres selon l'invention est donc
15 maintenu de préférence à des teneurs inférieures ou égales à 0,19, de préférence encore inférieures ou égales à 0,18. Les verres très oxydés étant plus difficiles à affiner et présentant une teinte jaune non souhaitée pour des raisons esthétiques, le redox des verres selon l'invention est maintenu de préférence au-delà de 0,12, de préférence au-delà de 0,15.

20 L'oxyde de cérium CeO_2 , présent dans le verre sous forme d'ions Ce^{3+} et Ce^{4+} , est avantageux car il présente peu d'absorption dans le visible. Du fait de son coût élevé, des teneurs en CeO_2 inférieures ou égales à 0,9 %, voire à 0,7 %, et mieux encore à 0,5 % sont préférées.

L'oxyde de titane TiO_2 joue un rôle similaire à l'oxyde de cérium lorsqu'il est
25 en présence d'oxyde ferreux FeO . Si la teneur maximale prévue dans le cadre de l'invention peut atteindre 1,5 %, il est préférable de ne pas dépasser 0,1 % pour éviter l'apparition d'une coloration jaune. Une telle valeur correspond à la teneur habituellement rencontrée du fait du degré de pureté des matières premières employées (impuretés inévitables). Avantageusement, la composition de verre
30 selon l'invention est exempte d'oxyde de titane.

La composition de verre selon l'invention peut également contenir d'autres agents colorants permettant d'ajuster la teinte du verre. A titre d'exemple, on peut citer des agents colorants choisis parmi les éléments de transition tels que CoO , Cr_2O_3 , NiO , Se , V_2O_5 , CuO , ou encore parmi les oxydes de terres rares tels que

Er₂O₃, La₂O₃, Nd₂O₃. Notamment pour compenser l'éventuelle coloration jaune due à la présence de TiO₂ et/ou à une oxydation importante du verre, on peut utiliser jusqu'à 10 ppm d'oxyde de cobalt CoO et/ou jusqu'à 50 ppm d'oxyde de cuivre CuO. De manière générale, la teneur totale en ces agents est inférieure à 5 0,1 % et le plus souvent la composition ne comprend pas d'autres agents colorants que les oxydes de fer et de cérium.

Une composition particulièrement adaptée à la production d'une feuille de verre relativement mince, d'épaisseur de l'ordre de 3,15 mm, comprend les agents absorbants ci-après dans les limites pondérales suivantes :

10	Fe ₂ O ₃ (fer total)	1,0 à 1,4 %
	CeO ₂	0,4 à 1,2 %

Une telle composition possède un redox allant de 0,15 à 0,22, de préférence 0,15 à 0,19 et permet d'obtenir un verre présentant, sous une épaisseur de 3,15 mm, une transmission lumineuse TL_A supérieure à 70 %, une transmission ultraviolette inférieure à 12 % et une sélectivité supérieure à 1,62. Ce verre mince 15 peut être apparié avec un autre verre clair et l'ensemble peut ensuite être laminé pour former un verre feuilleté présentant une transmission lumineuse TL_A supérieure à 70 %.

Une autre composition particulièrement adaptée à la production d'une feuille 20 de verre d'épaisseur de l'ordre de 3,85 mm, utiles pour former des vitrages automobiles, comprend les agents absorbants ci-après dans les limites pondérales suivantes :

	Fe ₂ O ₃ (fer total)	0,85 à 1,2 %
	CeO ₂	0,4 à 1 %

25 Une telle composition possède un redox allant de 0,16 à 0,22, de préférence de 0,16 à 0,19 et permet d'obtenir un verre présentant, sous une épaisseur de 3,85 mm, une transmission lumineuse TL_A supérieure à 70 %, une transmission ultraviolette inférieure à 12 % et une sélectivité supérieure à 1,62.

30 Une autre composition particulièrement adaptée à la production d'une feuille de verre d'épaisseur de l'ordre de 4,85 mm, utiles pour former des vitrages pour des camions ou des autobus, comprend les agents absorbants ci-après dans les limites pondérales suivantes :

	Fe ₂ O ₃ (fer total)	0,7 à 0,95 %
	CeO ₂	0,3 à 1 %

Une telle composition possède un redox allant de 0,18 à 0,22, de préférence 0,18 à 0,19 et permet d'obtenir un verre présentant, sous une épaisseur de 4,85 mm, une transmission lumineuse TL_A supérieure à 70 %, une transmission ultraviolette inférieure à 12 % et une sélectivité supérieure à 1,62.

5 La composition de verre conforme à l'invention est apte à être fondue dans les conditions de production du verre flotté. La fusion a généralement lieu dans des fours à flamme, éventuellement pourvus d'électrodes assurant le chauffage du verre dans la masse par passage d'un courant électrique entre les deux électrodes. Pour faciliter la fusion, et notamment rendre celle-ci mécaniquement
10 intéressante, la composition de verre présente avantageusement une température correspondant à une viscosité η telle que $\log \eta = 2$ qui est inférieure à 1500°C, de préférence une température correspondant à la viscosité η , exprimée en poise, telle que $\log \eta = 3,5$, (notée $T(\log \eta = 3,5)$) et une température au liquidus (notée T_{liq}) satisfaisant la relation :

15
$$T(\log \eta = 3,5) - T_{liq} > 20^\circ\text{C},$$

et de préférence la relation :

$$T(\log \eta = 3,5) - T_{liq} > 50^\circ\text{C},$$

L'invention a également pour objet un vitrage, notamment pour automobile comprenant au moins une feuille de verre présentant la composition selon
20 l'invention.

Les exemples de compositions de verre données ci-après permettent de mieux apprécier les avantages de la présente invention.

Dans ces exemples, on indique les valeurs des propriétés suivantes calculées sous une épaisseur donnée à partir d'un spectre expérimental :

- 25 - le facteur de transmission lumineuse globale sous illuminant A (TL_A) calculé entre 380 et 780 nm. Ce calcul est effectué en prenant en considération l'illuminant A tel que défini par la norme ISO/CIE 10526 et l'observateur de référence colorimétrique C.I.E. 1931 tel que défini par la norme ISO/CIE 10527
- 30 - le facteur de transmission énergétique globale (T_E) intégrée entre 295 et 2500 nm selon la norme ISO 9050 (PARRY MOON Masse d'air 2)
- la sélectivité (SE), définie par le rapport de la transmission lumineuse totale pour l'illuminant A (TL_A) à la transmission énergétique totale (T_E)

- le facteur de transmission ultraviolette (TUV), calculé à partir du spectre de transmission du verre entre 290 et 380nm selon la norme ISO 9050
- le redox, défini comme étant le rapport de la teneur massique en Fer ferreux (exprimé en FeO) sur la teneur massique en fer total (exprimé en Fe₂O₃).

Pour la détermination du rédox, la teneur en fer total (Fe₂O₃) est mesurée par fluorescence X et la teneur en fer ferreux (FeO) est mesurée par chimie utilisant la voie humide ou calculée à partir du spectre en transmission, en utilisant la loi de Beer-Lambert.

Les exemples 1 (selon l'invention) et C2 (exemple comparatif) du tableau 1 illustrent l'avantage des verres selon l'invention en terme d'économie de CeO₂ par rapport à des verres de matrice standard. Les deux verres présentent les mêmes propriétés optiques (TL_A = 71,1 %, TE = 43,9 %, TUV = 10,9 %) pour une épaisseur de 3,5 mm et ces trois grandeurs imposent de manière univoque le choix des trois caractéristiques de la composition que sont la teneur en fer total Fe₂O₃, le redox, et la teneur en CeO₂. Il apparaît clairement que l'exemple selon l'invention est beaucoup plus économique que l'exemple comparatif, la quantité de CeO₂ ajoutée pour atteindre la TUV voulue étant plus de deux fois plus faible. A propriétés optiques équivalentes, les verres selon l'invention sont plus riches en fer, plus oxydés et plus économiques que des verres à matrice standard.

Tableau 1

	1	C2
SiO ₂ (%)	73,47	70,61
Al ₂ O ₃ (%)	0,64	0,6
CaO (%)	9,48	8,6
MgO (%)	0,20	3,8
Na ₂ O (%)	13,6	13,9
K ₂ O (%)	0,35	0,3
Fe ₂ O ₃ (%)	1,23	0,91
Redox	0,18	0,26
CeO ₂ (%)	0,50	1,28

Les tableaux 2, 3, et 4 présentent des exemples de compositions de verres selon l'invention qui conviennent particulièrement à des utilisations en tant que vitrages pour automobile ayant des épaisseurs de 3,85 mm, 3,15 mm et 4,85 mm respectivement.

5 Chacune des compositions figurant dans ces tableaux a été réalisée à partir de la matrice verrière suivante, dont les teneurs sont exprimées en pourcentages pondéraux, celle-ci étant corrigée au niveau de la silice pour s'adapter à la teneur totale en agents absorbants ajoutés :

	SiO ₂	75,20 %
10	SO ₃	0,30 %
	Al ₂ O ₃	0,64 %
	CaO	9,48 %
	MgO	0,20 %
	Na ₂ O	13,60 %
15	K ₂ O	0,35 %

Les verres obtenus à partir des compositions selon l'invention sont compatibles avec les techniques habituelles de fabrication du verre plat. L'épaisseur du ruban de verre obtenu par nappage du verre en fusion sur un bain d'étain peut varier entre 0,8 et 10 mm, de préférence entre 3 et 5 mm, pour les vitrages automobiles et entre 5 et 10 mm pour les vitrages destinés au bâtiment.

20 Le vitrage obtenu par la découpe du ruban de verre peut subir ultérieurement une opération de bombage et/ou de trempe, notamment lorsqu'il s'agit d'un vitrage automobile. Il peut également subir d'autres opérations de traitement ultérieures, par exemple visant à le revêtir d'une ou plusieurs couches d'oxydes métalliques en vue de réduire son échauffement par le rayonnement solaire et par voie de
25 conséquence de réduire celui de l'habitacle d'un véhicule qui en est pourvu.

TABLEAU 2 (verres à 3,85 mm)

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Fe ₂ O ₃ (%)	1,10	1,13	0,96	1,17	1,27	1,35	1,48	0,87	1,04	1,07	0,98
Redox	0,20	0,19	0,23	0,18	0,17	0,19	0,15	0,22	0,19	0,19	0,21
CeO ₂ (%)	0,45	0,85	0,60	0,60	0,55	0,25	0,31	0,85	0,65	0,85	0,75
TLA (%)	70,7	70,5	71,6	70,4	69,5	66,9	67,9	73,6	72,2	71,6	72,1
TE (%)	42,8	42,7	43,5	42,7	42,0	38,1	40,6	46,6	45,3	44,2	44,5
TUV (%)	11,8	9,5	13,3	9,9	8,7	9,2	6,9	13,1	11,5	10,2	12,0
Sélectivité	1,65	1,65	1,65	1,65	1,66	1,76	1,67	1,58	1,60	1,62	1,62

TABLEAU 3 (verres à 3,15 mm)

	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Fe ₂ O ₃ (%)	1,36	1,40	1,43	1,11	1,51	1,58	1,34	1,29	1,27	1,05
Redox	0,20	0,19	0,20	0,23	0,18	0,17	0,20	0,19	0,20	0,22
CeO ₂ (%)	0,40	0,59	0,47	0,95	0,30	0,80	0,65	0,57	0,98	0,98
TLA (%)	70,2	70,2	69,3	72,2	68,8	68,2	70,3	71,9	71,4	73,6
TE (%)	42,3	42,6	41,2	44,4	41,4	40,8	42,3	45,0	44,0	46,8
TUV (%)	11,2	9,8	10,0	12,3	9,2	7,0	10,5	11,2	10,0	12,8
Sélectivité	1,66	1,65	1,68	1,63	1,66	1,66	1,66	1,60	1,62	1,57

TABLEAU 4 (verres à 4,85 mm)

	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Fe ₂ O ₃ (%)	0,88	0,92	0,95	1,02	1,05	0,80	1,14	0,86	0,82	0,83
Redox	0,20	0,19	0,19	0,17	0,20	0,21	0,16	0,19	0,22	0,19
CeO ₂ (%)	0,54	0,70	0,35	0,75	0,42	0,74	0,30	0,9	0,41	0,65
TLA (%)	70,7	70,7	69,8	69,8	67,5	71,8	68,3	71,5	70,9	72,4
TE (%)	42,5	42,8	41,5	42,2	38,5	43,8	40,6	43,9	42,5	45,3
TUV (%)	11,4	9,8	11,5	8,1	9,5	11,5	8,4	9,7	13,6	11,4
Sélectivité	1,66	1,65	1,68	1,65	1,75	1,64	1,68	1,63	1,67	1,60

REVENDICATIONS

1. Composition de verre destinée à la fabrication de vitrages absorbant les radiations ultraviolettes et infrarouges, comprenant les oxydes ci-après, dans une teneur variant dans les limites pondérales suivantes :

	SiO ₂	65 - 80 %
	Al ₂ O ₃	0 - 5 %
	B ₂ O ₃	0 - 5 %
10	CaO	5 - 15 %
	MgO	0 - 2 %
	Na ₂ O	9 - 18 %
	K ₂ O	0 - 10 %
	BaO	0 - 5 %

- 15 caractérisée en ce qu'elle comprend en outre les agents absorbants ci-après dans une teneur variant dans les limites pondérales suivantes :

	Fe ₂ O ₃ (fer total)	0,7 à 1,6 %
	CeO ₂	0,1 à 1,2 %
	TiO ₂	0 à 1,5 %

- 20 le verre présentant un facteur redox inférieur ou égal à 0,23 et étant exempt d'oxyde de tungstène WO₃.

2. Composition de verre selon la revendication 1, caractérisée en ce que le verre présente une transmission lumineuse (TL_A) supérieure ou égale à 65 % pour une épaisseur de 3 à 5 mm.

- 25 3. Composition de verre selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le verre présente une transmission énergétique (TE) inférieure ou égale à 46 % pour une épaisseur de 3 à 5 mm.

4. Composition de verre selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la sélectivité du verre pour une épaisseur variant de 3 à 5 mm est égale ou supérieure à 1,60.

- 30 5. Composition de verre selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le verre possède, pour une épaisseur variant de 3 à 5 mm, une TUV au plus égale à 14 %.

6. Composition de verre selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la somme des teneurs en oxydes de sodium et de potassium ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) est inférieure ou égale à 15 %.
7. Composition de verre selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le verre présente un facteur redox inférieur ou égal à 0,19.
8. Composition de verre selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la teneur en CeO_2 est inférieure ou égale à 0,9 %.
9. Composition de verre selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle est exempte d'oxyde de titane.
10. Composition de verre selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la teneur en oxyde de fer est supérieure à 0,8 %, avantageusement inférieure ou égale à 1,3 %, et mieux encore inférieure ou égale à 0,95 %.
11. Composition de verre l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle comprend :
- | | | |
|----|-------------------------------------|-------------|
| 15 | Fe_2O_3 (fer total) | 1,0 à 1,4 % |
| | CeO_2 | 0,4 à 1,2 % |
- et qu'elle possède un redox allant de 0,15 à 0,22, de préférence 0,15 à 0,19.
12. Composition de verre la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle présente une transmission lumineuse TL_A supérieure à 70 %, une transmission ultraviolette inférieure à 12 % et une sélectivité supérieure à 1,62 pour une épaisseur de l'ordre de 3,15 mm.
13. Composition de verre l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle comprend :
- | | | |
|----|-------------------------------------|--------------|
| 25 | Fe_2O_3 (fer total) | 0,85 à 1,2 % |
| | CeO_2 | 0,4 à 1 % |
- et qu'elle possède un redox allant de 0,16 à 0,22, de préférence de 0,16 à 0,19.
14. Composition de verre la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle présente une transmission lumineuse TL_A supérieure à 70 %, une transmission ultraviolette inférieure à 12 % et une sélectivité supérieure à 1,62 pour une épaisseur de l'ordre de 3,15 mm.
15. Composition de verre l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle comprend :
- | | | |
|----|-------------------------------------|--------------|
| 30 | Fe_2O_3 (fer total) | 0,7 à 0,95 % |
| | CeO_2 | 0,3 à 1 % |

17

et qu'elle possède un redox allant de 0,18 à 0,22, de préférence de 0,18 à 0,19.

16. Composition de verre la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle présente une transmission lumineuse TL_A supérieure à 70 %, une transmission ultraviolette inférieure à 12 % et une sélectivité supérieure à 1,62 pour une épaisseur de l'ordre de 4,85 mm.

17. Feuille de verre de composition selon l'une des revendications 1 à 16.

18. Vitrage, notamment pour automobile comprenant au moins une feuille de verre présentant la composition selon l'une des revendications 1 à 16.

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2006/050102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C03C4/08 C03C3/087 C03C3/091 C03C3/095

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 91/07356 A (LIBBEY-OWENS-FORD CO) 30 May 1991 (1991-05-30) page 9, line 25 - page 13, line 9 page 17, line 31 - page 18, line 10; tables I,II claims 1-45	1-18
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 02, 2 April 2002 (2002-04-02) & JP 2001 270735 A (CENTRAL GLASS CO LTD), 2 October 2001 (2001-10-02) abstract	1, 3-8, 10, 11, 13, 15, 17, 18
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 June 2006

Date of mailing of the international search report

21/06/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Maurer, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2006/050102

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 94/25407 A (LIBBEY-OWENS-FORD CO) 10 November 1994 (1994-11-10) page 1, lines 5-16 page 7, line 14 - page 9, line 3 page 10, line 14 - page 13, line 23; claims 1-15; examples 2-6 -----	1-18
X	WO 03/051786 A (GLAVERBEL; COSTER, DOMINIQUE; DELMOTTE, LAURENT; VAN DEN NESTE, MARC) 26 June 2003 (2003-06-26) page 5, line 1 - page 7, line 30 claims 1-36 -----	1,5-11, 13,15, 17,18
Y	EP 0 745 566 A (NIPPON SHEET GLASS CO. LTD) 4 December 1996 (1996-12-04) page 3, lines 29-59; examples 1-3,8 claims 1-17 -----	1-18
X	US 5 897 956 A (KIJIMA ET AL) 27 April 1999 (1999-04-27) column 1, line 60 - column 3, line 15 column 4, lines 1-64; examples 3,6; table 1 claims 1-14 -----	1,5, 7-11,13, 15,17,18
Y		1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2006/050102

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9107356	A	30-05-1991	AR 244183 A1	29-10-1993
			AT 193512 T	15-06-2000
			AU 629086 B2	24-09-1992
			AU 6885491 A	13-06-1991
			BG 60862 B1	31-05-1996
			BR 9005821 A	24-09-1991
			CA 2029987 A1	17-05-1991
			CZ 9005665 A3	12-06-1996
			DE 69033559 D1	06-07-2000
			DE 69033559 T2	01-02-2001
			EP 0453551 A1	30-10-1991
			ES 2148139 T3	16-10-2000
			HU 66616 A2	28-12-1994
			IE 904081 A1	22-05-1991
			JP 3187946 A	15-08-1991
			JP 6088812 B	09-11-1994
			KR 166355 B1	15-01-1999
			NZ 236095 A	25-06-1992
			PL 287808 A1	12-08-1991
			PT 95898 A	13-09-1991
RU 2067559 C1	10-10-1996			
JP 2001270735	A	02-10-2001	NONE	
WO 9425407	A	10-11-1994	AT 210095 T	15-12-2001
			AU 678011 B2	15-05-1997
			AU 6715394 A	21-11-1994
			BR 9405243 A	31-08-1999
			CA 2138786 A1	10-11-1994
			CN 1110476 A	18-10-1995
			CZ 9403275 A3	16-08-1995
			DE 69429321 D1	17-01-2002
			DE 69429321 T2	14-08-2002
			EP 0648195 A1	19-04-1995
			ES 2169072 T3	01-07-2002
			FI 946096 A	27-12-1994
			JP 7508492 T	21-09-1995
			MX 9403013 A1	31-01-1995
			PL 306838 A1	18-04-1995
			PT 648195 T	31-05-2002
			WO 03051786	A
EP 1453766 A1	08-09-2004			
JP 2005529044 T	29-09-2005			
US 2005148453 A1	07-07-2005			
EP 0745566	A	04-12-1996	DE 69600538 D1	24-09-1998
			DE 69600538 T2	28-01-1999
			US 6017836 A	25-01-2000
US 5897956	A	27-04-1999	US 5723390 A	03-03-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2006/050102

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C03C4/08 C03C3/087 C03C3/091 C03C3/095

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, PAJ

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 91/07356 A (LIBBEY-OWENS-FORD CO) 30 mai 1991 (1991-05-30) page 9, ligne 25 - page 13, ligne 9 page 17, ligne 31 - page 18, ligne 10; tableaux I,II revendications 1-45	1-18
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 02, 2 avril 2002 (2002-04-02) & JP 2001 270735 A (CENTRAL GLASS CO LTD), 2 octobre 2001 (2001-10-02) abrégé	1,3-8, 10,11, 13,15, 17,18
	----- -/-- -----	

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

 Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

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

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

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

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 juin 2006

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/06/2006

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

 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Maurer, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2006/050102

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 94/25407 A (LIBBEY-OWENS-FORD CO) 10 novembre 1994 (1994-11-10) page 1, ligne 5-16 page 7, ligne 14 - page 9, ligne 3 page 10, ligne 14 - page 13, ligne 23; revendications 1-15; exemples 2-6 -----	1-18
X	WO 03/051786 A (GLAVERBEL; COSTER, DOMINIQUE; DELMOTTE, LAURENT; VAN DEN NESTE, MARC) 26 juin 2003 (2003-06-26) page 5, ligne 1 - page 7, ligne 30 revendications 1-36 -----	1,5-11, 13,15, 17,18
Y	EP 0 745 566 A (NIPPON SHEET GLASS CO. LTD) 4 décembre 1996 (1996-12-04) page 3, ligne 29-59; exemples 1-3,8 revendications 1-17 -----	1-18
X	US 5 897 956 A (KIJIMA ET AL) 27 avril 1999 (1999-04-27) colonne 1, ligne 60 - colonne 3, ligne 15 colonne 4, ligne 1-64; exemples 3,6; tableau 1 revendications 1-14 -----	1,5, 7-11,13, 15,17,18
Y		1-18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2006/050102

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9107356	A	30-05-1991	AR 244183 A1	29-10-1993
			AT 193512 T	15-06-2000
			AU 629086 B2	24-09-1992
			AU 6885491 A	13-06-1991
			BG 60862 B1	31-05-1996
			BR 9005821 A	24-09-1991
			CA 2029987 A1	17-05-1991
			CZ 9005665 A3	12-06-1996
			DE 69033559 D1	06-07-2000
			DE 69033559 T2	01-02-2001
			EP 0453551 A1	30-10-1991
			ES 2148139 T3	16-10-2000
			HU 66616 A2	28-12-1994
			IE 904081 A1	22-05-1991
			JP 3187946 A	15-08-1991
			JP 6088812 B	09-11-1994
			KR 166355 B1	15-01-1999
			NZ 236095 A	25-06-1992
			PL 287808 A1	12-08-1991
			PT 95898 A	13-09-1991
RU 2067559 C1	10-10-1996			
<hr/>				
JP 2001270735	A	02-10-2001	AUCUN	
<hr/>				
WO 9425407	A	10-11-1994	AT 210095 T	15-12-2001
			AU 678011 B2	15-05-1997
			AU 6715394 A	21-11-1994
			BR 9405243 A	31-08-1999
			CA 2138786 A1	10-11-1994
			CN 1110476 A	18-10-1995
			CZ 9403275 A3	16-08-1995
			DE 69429321 D1	17-01-2002
			DE 69429321 T2	14-08-2002
			EP 0648195 A1	19-04-1995
			ES 2169072 T3	01-07-2002
			FI 946096 A	27-12-1994
			JP 7508492 T	21-09-1995
			MX 9403013 A1	31-01-1995
			PL 306838 A1	18-04-1995
			PT 648195 T	31-05-2002
<hr/>				
WO 03051786	A	26-06-2003	AU 2002356642 A1	30-06-2003
			EP 1453766 A1	08-09-2004
			JP 2005529044 T	29-09-2005
			US 2005148453 A1	07-07-2005
<hr/>				
EP 0745566	A	04-12-1996	DE 69600538 D1	24-09-1998
			DE 69600538 T2	28-01-1999
			US 6017836 A	25-01-2000
<hr/>				
US 5897956	A	27-04-1999	US 5723390 A	03-03-1998