

(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
2 septembre 2010 (02.09.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/097538 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C03C 3/087 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/050298
- (22) Date de dépôt international :
22 février 2010 (22.02.2010)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0951242 27 février 2009 (27.02.2009) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18
avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SACHOT,
Dominique [FR/FR]; 2 allée des Colibris, F-77330 Ozoir
La Ferrière (FR). CINTORA, Octavio [MX/FR]; 26c rue
Eugénie, F-95150 Taverny (FR). MARIO, Olivier
[FR/FR]; 4 Villa des Epinettes, F-75017 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,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasienn (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (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, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues (règle 48.2.h))



WO 2010/097538 A1

(54) Title : GLASS SHEET

(54) Titre : FEUILLE DE VERRE

(57) Abstract : The invention relates to a glass sheet having a light transmission greater than or equal to 89% for a thickness of 3.2 mm and a chemical composition comprising between 0.05 and 1 wt.-% bismuth oxide, between 0.005 and 0.05 wt.-% iron oxide, expressed as Fe₂O₃, and the following oxides expressed in weight percent: 60 - 75 % SiO₂, 0 - 10 % Al₂O₃, 0 - 5 % B₂O₃, 5 - 15 % CaO, 0 - 10 % MgO, 5 - 20 % Na₂O, 0 - 10 % K₂O, and 0 - 5 % BaO.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une feuille de verre dont la transmission lumineuse est supérieure ou égale à 89% pour une épaisseur de 3,2 mm et dont la composition chimique comprend de l'oxyde de bismuth en une teneur pondérale comprise entre 0,05 et 1%, de l'oxyde de fer, exprimé en Fe₂O₃, en une teneur pondérale comprise entre 0,005 et 0,05% et les oxydes suivants, en pourcentages massiques: SiO₂ 60 - 75 %, Al₂O₃ 0 - 10 %, B₂O₃ 0 - 5 %, CaO 5 - 15 %, MgO 0 - 10 %, Na₂O 5 - 20 %, K₂O 0 - 10 %, BaO 0 - 5 %.

FEUILLE DE VERRE

L'invention se rapporte au domaine des feuilles de
5 verre, planes ou bombées. Plus précisément, l'invention
concerne des compositions de verre et un procédé
d'obtention de feuilles de verre.

Les feuilles de verre sont utiles dans de nombreuses
applications : vitrages pour le bâtiment ou l'automobile,
10 production d'énergie, notamment systèmes photovoltaïques ou
miroirs pour la concentration d'énergie solaire, écrans de
visualisation...

Pour la plupart de ces applications, l'homogénéité
chimique du verre est une caractéristique primordiale. La
15 présence d'hétérogénéités est en effet susceptible de créer
des défauts optiques. Ces hétérogénéités peuvent être des
inclusions gazeuses (bulles, « puces ») ou solides
(« pierres », infondus), ou des zones de composition
chimique différente (certaines sont qualifiées de
20 « cordes » dans le métier). Quelle que soit l'application,
la présence de défauts optiques est à éviter, et les
procédés d'élaboration du verre s'efforcent de limiter ce
risque.

Les feuilles de verre sont généralement produites de
25 la manière suivante : des matières premières pulvérulentes,
naturelles (sable, calcaire, dolomie, feldspaths...) ou
issues de l'industrie chimique (carbonate de sodium), sont
introduites dans un four chauffé à l'aide d'au moins un
brûleur généralement aérien ou à l'aide de résistances
30 plongées dans le bain de verre. Sous l'effet de la chaleur,
des réactions de fusion et des réactions chimiques entre
les différents composants des matières premières vont

former un bain de verre fondu. L'homogénéisation du bain de verre se fait alors selon plusieurs mécanismes. Généralement un affinant est introduit avec les matières premières. Il s'agit d'un composé chimique, ou d'un mélange
5 de composés, par exemple du sulfate de sodium ou de calcium (gypse), qui vont générer un dégagement gazeux au sein du bain de verre. Ce dégagement gazeux aide à homogénéiser localement le verre en facilitant la digestion des grains de silice résiduels et l'évacuation des gaz piégés dans le
10 bain de verre. De puissants mouvements de thermoconvection dus à la différence de température entre la surface du verre et la sole du four aident également à homogénéiser le verre. Parfois des moyens mécaniques sont mis en place, tels que des agitateurs ou des bouillonneurs générant des
15 bulles de gaz au sein du bain de verre.

Les verres à forte transmission lumineuse et énergétique, appelés souvent verres « extra-clairs » ou « ultra-clairs » sont particulièrement difficiles à homogénéiser. Ces verres contiennent de faibles quantités
20 d'oxyde de fer, et notamment de faibles quantités de fer ferreux (Fe^{2+}). De ce fait, l'absorption du rayonnement des flammes par le verre est particulièrement faible, dont il résulte une faible différence de température entre la surface du verre et la sole du four et donc des mouvements
25 de convection d'intensité réduite. En outre, le verre est souvent affiné à l'aide de sulfate (de sodium ou de calcium) et de réducteur tel que le coke. Par son effet sur le sulfate à relativement basse température, le réducteur assiste grandement l'affinage et l'homogénéisation du bain
30 de verre dès les premières étapes de la fusion. Or la présence de réducteurs est préjudiciable pour la production de verres extra-clairs, car elle conduit à une forte proportion de fer ferreux, lequel absorbe le rayonnement

lumineux pour des longueurs d'ondes situées dans le visible et le proche infrarouge et diminue donc la transmission du produit final.

Les inventeurs ont maintenant trouvé une solution au
5 problème de l'homogénéisation des verres à forte transmission lumineuse et énergétique.

L'invention a pour objet une feuille de verre dont la transmission lumineuse est supérieure ou égale à 89% pour une épaisseur de 3,2 mm, et dont la composition chimique
10 comprend de l'oxyde de bismuth en une teneur pondérale comprise entre 0,05 et 1%.

Au sens de l'invention, la transmission lumineuse, souvent abrégée « T_L », est calculée entre 380 et 780 nm et ramenée à une épaisseur de verre de 3,2 mm, en prenant en
15 considération l'illuminant D65 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.

Les inventeurs ont en effet mis en évidence que l'ajout d'oxyde de bismuth dans les teneurs revendiquées
20 permettait d'améliorer l'homogénéité chimique des verres, particulièrement des verres à forte transmission lumineuse. De ce fait les verres obtenus présentent une transmission lumineuse ou énergétique plus élevée, ce qui est particulièrement appréciable pour les verres utilisés dans
25 le domaine du photovoltaïque ou des miroirs pour la concentration d'énergie solaire. Le mécanisme d'action du bismuth est totalement inconnu et incompris.

La feuille de verre selon l'invention présente de préférence une composition chimique de type silico-sodo-calcique, pour des questions de facilité de fusion et de
30 mise en œuvre. Toutefois, d'autres types de verres peuvent

être employés, en particulier des verres de type borosilicate, aluminosilicate ou aluminoborosilicate.

On entend par composition de type silico-sodo-calcique une composition comprenant de la silice (SiO_2) comme oxyde formateur et des oxydes de sodium (soude Na_2O) et de calcium (chaux CaO). Cette composition comprend de préférence les constituants suivants en une teneur variant dans les limites pondérales ci-après définies :

| | | |
|----|-------------------------|---------------------------|
| | SiO_2 | 60 - 75 % |
| 10 | Al_2O_3 | 0 - 10 % |
| | B_2O_3 | 0 - 5 %, de préférence 0 |
| | CaO | 5 - 15 % |
| | MgO | 0 - 10 % |
| | Na_2O | 5 - 20 % |
| 15 | K_2O | 0 - 10 % |
| | BaO | 0 - 5 %, de préférence 0. |

La feuille de verre selon l'invention est de préférence telle que sa transmission lumineuse est supérieure ou égale à 90%, notamment 90,5%, voire 91%, pour une épaisseur de 3,2 mm.

La feuille de verre selon l'invention est de préférence telle que sa transmission énergétique (T_E) calculée selon la norme ISO 9050 (masse d'air 1,5) est supérieure ou égale à 90%, notamment 90,5%, voire 91%, pour une épaisseur de 3,2 mm.

La composition chimique de la feuille de verre selon l'invention comprend de préférence de l'oxyde de fer, en une teneur pondérale, exprimée en Fe_2O_3 , comprise entre 0,005% et 0,05%, notamment entre 0,007% et 0,02%. De telles teneurs permettent d'atteindre de fortes transmissions lumineuses. Des teneurs plus faibles que 0,005% sont toutefois difficiles à obtenir car elles supposent une

purification très poussée, et donc coûteuse, des matières premières.

La présence de fer dans une composition de verre peut résulter des matières premières, en tant qu'impuretés, ou
5 d'un ajout délibéré visant à colorer le verre. Il est connu que le fer existe dans la structure du verre sous la forme d'ions ferriques (Fe^{3+}) et d'ions ferreux (Fe^{2+}). La présence d'ions Fe^{3+} confère au verre une très légère coloration jaune et permet d'absorber les radiations
10 ultraviolettes. La présence d'ions Fe^{2+} donne au verre une coloration bleu-vert plus prononcée et induit une absorption du rayonnement infrarouge. L'augmentation de la teneur en fer sous ses deux formes accentue l'absorption des radiations aux extrémités du spectre visible, cet effet
15 se faisant au détriment de la transmission lumineuse.

La composition de la feuille de verre selon l'invention est de préférence telle que le rédox est inférieur ou égal à 0,4, notamment 0,3, et même 0,2 ou 0,1. Le rédox du verre est défini au sens de la présente
20 invention comme étant le rapport entre la teneur pondérale en oxyde de fer ferreux (exprimé en FeO) et la teneur pondérale en oxyde de fer total (exprimée en Fe_2O_3). Les faibles rédox permettent en effet d'augmenter la transmission énergétique du verre.

Pour atteindre ces faibles rédox et/ou ces fortes transmissions énergétiques, différents moyens sont possibles. La feuille de verre selon l'invention peut notamment contenir de l'oxyde de tungstène WO_3 en une teneur pondérale comprise entre 0,1 et 2%, tel qu'enseigné
25 dans la demande FR 2921356. Elle peut également contenir de l'oxyde de potassium en une teneur pondérale comprise entre 1,5 et 10%, tel qu'enseigné dans la demande FR 2921357.

La composition chimique de la feuille de verre selon l'invention comprend de préférence de l'oxyde de bismuth en une teneur pondérale comprise entre 0,1 et 0,5%, notamment entre 0,1% et 0,3%. Au-delà de 0,5%, il semble que l'ajout
5 d'oxyde de bismuth ne procure qu'un effet limité, comme s'il existait un phénomène de saturation.

La feuille de verre selon l'invention est de préférence plane ou courbée. Elle est avantageusement courbée selon une forme cylindro-parabolique lorsqu'elle
10 est destinée à être utilisée pour la fabrication de miroirs paraboliques pour la concentration d'énergie solaire. La feuille de verre selon l'invention peut être de toute dimension, généralement comprise entre 0,5 et 6 mètres. Son épaisseur est généralement comprise entre 1 et 10 mm.

La composition de verre peut comprendre, outre les impuretés inévitables contenues notamment dans les matières premières, une faible proportion (jusqu'à 1 %) d'autres constituants, par exemple des agents aidant à la fusion ou l'affinage du verre (SO_3 , $\text{Cl}\dots$), ou encore des éléments
15 provenant de la dissolution des réfractaires servant à la construction des fours (par exemple ZrO_2). La composition selon l'invention ne comprend de préférence pas d'oxydes tels que Sb_2O_3 , As_2O_3 ou CeO_2 . De préférence, la teneur en MoO_3 est nulle.
20

La composition de la feuille de verre selon l'invention ne comprend de préférence aucun agent absorbant les rayonnements visibles ou infrarouges (notamment pour une longueur d'ondes comprise entre 380 et 1000 nm) autre que ceux déjà cités. En particulier, la composition selon
25 l'invention ne contient de préférence pas d'agents choisis parmi les agents suivants, ou aucun des agents suivants : les oxydes d'éléments de transition tels que CoO , CuO , Cr_2O_3 , MnO_2 , les oxydes de terres rares tels que CeO_2 , La_2O_3 ,
30

Nd₂O₃, ou encore les agents colorants à l'état élémentaire tels que Se, Ag, Cu, Au. Ces agents ont bien souvent un effet colorant indésirable très puissant, se manifestant à de très faibles teneurs, parfois de l'ordre de quelques ppm
5 ou moins (1 ppm = 0,0001%). Leur présence diminue ainsi très fortement la transmission du verre. Pour certaines applications, notamment en ameublement, il est toutefois possible d'ajouter une très faible quantité d'oxyde colorant, notamment de l'oxyde de cobalt en une teneur
10 inférieure à 1 ppm, pour conférer une légère coloration visible au niveau de la tranche du verre. La composition chimique de la feuille de verre selon l'invention ne comprend donc de préférence pas d'or ou d'argent.

L'invention a également pour objet un procédé
15 d'obtention d'une feuille de verre selon l'invention, comprenant une étape de fusion dans laquelle on introduit un composé précurseur de l'oxyde de bismuth.

Ce composé peut par exemple être de l'oxyde de bismuth Bi₂O₃ ou un précurseur comme la bismutite ((BiO)₂CO₃), ou le
20 nitrate de bismuth (Bi(NO₃)₃).

La fusion peut être réalisée en fours continus, chauffés à l'aide d'électrodes et/ou à l'aide de brûleurs, aériens et/ou immergés et/ou disposés dans la voûte du four de manière à ce que la flamme vienne impacter les matières
25 premières ou le bain de verre. Les matières premières sont généralement pulvérulentes et comprennent des matières naturelles (sable, feldspaths, calcaire, dolomie, syénite néphélinique...) ou artificielles (carbonate de sodium ou de potassium, anhydride borique, sulfate de sodium...). Les
30 matières premières sont enfournées puis subissent des réactions de fusion au sens physique du terme et diverses réactions chimiques conduisant à l'obtention d'un bain de verre. Le verre en fusion est ensuite acheminé vers une

étape de formage pendant laquelle la feuille de verre va prendre sa forme. Le formage peut être réalisé par différentes méthodes, comme le flottage (dans lequel le verre est déversé sur un bain d'étain fondu), le laminage, l'étirage... Le procédé de laminage, dans lequel le verre passe entre des rouleaux lamineurs, est particulièrement utile pour former des reliefs en surface du verre. La feuille de verre peut ensuite être découpée, façonnée, bombée, trempée...

10 La feuille de verre selon l'invention peut être revêtue sur au moins une de ses faces d'au moins une couche mince ou au moins un empilement apportant au moins une fonctionnalité supplémentaire : couche antireflets ou au contraire réfléchissante (par exemple couche d'argenture pour miroirs), couche conductrice (à base par exemple 15 d'oxyde d'étain dopé au fluor ou à l'antimoine, ou d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ou au gallium, ou d'oxyde mixte d'indium et d'étain), couche bas-émissive ou antisolaires (à base par exemple d'argent, généralement protégé par d'autres couches), couche antisalissures ou autonettoyante 20 (à base par exemple d'oxyde de titane, notamment cristallisé sous forme anatase). Si la feuille de verre est destinée à être utilisée dans des miroirs, notamment des miroirs pour la concentration d'énergie solaire, la feuille est revêtue d'une couche d'argent, laquelle est protégée 25 contre l'oxydation par au moins une couche de peinture.

L'invention a enfin pour objet l'utilisation de la feuille de verre selon l'invention dans des cellules photovoltaïques, cellules solaires, miroirs plans ou 30 paraboliques pour la concentration d'énergie solaire, ou encore des diffuseurs pour rétro-éclairage d'écrans de visualisation du type LCD (écrans à cristaux liquides). La feuille de verre selon l'invention peut également être

employée pour des applications intérieures (cloisons, ameublement...) ou dans l'électroménager (tablettes de réfrigérateurs...). Elle peut encore être employée dans des écrans ou lampes planes à base de diodes électroluminescentes organiques.

D'une manière générale, l'invention a aussi pour objet une cellule photovoltaïque, une cellule solaire, un miroir plan ou parabolique pour la concentration d'énergie solaire, ou encore un diffuseur pour rétro-éclairage d'écrans de visualisation du type LCD comprenant au moins une feuille de verre selon l'invention.

Dans le cas des applications dans le domaine du photovoltaïque, et afin de maximiser le rendement énergétique de la cellule, plusieurs améliorations peuvent être apportées, cumulativement ou alternativement :

- la feuille de verre peut avantageusement être revêtue d'au moins une couche mince transparente et électroconductrice, par exemple à base de $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{ZnO}:\text{Ga}$. Ces couches peuvent être déposées sur le substrat par différents procédés de dépôt, tels que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou le dépôt par pulvérisation cathodique, notamment assisté par champ magnétique (procédé magnétron). Dans le procédé CVD, des précurseurs halogénures ou organométalliques sont vaporisés et transportés par un gaz vecteur jusqu'à la surface du verre chaud, où il se décomposent sous l'effet de la chaleur pour former la couche mince. L'avantage du procédé CVD est qu'il est possible de le mettre en œuvre au sein du procédé de formage de la feuille de verre, notamment lorsqu'il s'agit d'un procédé de flottage. Il est ainsi possible de déposer la couche au moment où la feuille de verre est sur le bain

d'étain, à la sortie du bain d'étain, ou encore dans l'étenderie, c'est-à-dire au moment où la feuille de verre est recuite afin d'éliminer les contraintes mécaniques. La feuille de verre revêtue d'une couche transparente et électroconductrice peut être à son tour revêtue d'un semi-conducteur à base de silicium amorphe ou polycristallin, de chalcopyrites (notamment du type CIS - CuInSe_2) ou de CdTe pour former une cellule photovoltaïque. Il peut notamment s'agir d'une deuxième couche mince à base de silicium amorphe, de CIS ou de CdTe. Dans ce cas, un autre avantage du procédé CVD réside en l'obtention d'une rugosité plus forte, qui génère un phénomène de piégeage de la lumière, lequel augmente la quantité de photons absorbée par le semi-conducteur.

- La feuille de verre peut être revêtue sur au moins une de ses faces d'un revêtement antireflets. Ce revêtement peut comprendre une couche (par exemple à base de silice poreuse à bas indice de réfraction) ou plusieurs couches : dans ce dernier cas un empilement de couches à base de matériau diélectrique alternant des couches à bas et haut indices de réfraction et se terminant par une couche à bas indice de réfraction est préféré. Il peut notamment s'agir d'un empilement décrit dans la demande WO 01/94989 ou WO 2007/077373. Le revêtement antireflet peut également comprendre en dernière couche une couche autonettoyante et antisalissure à base d'oxyde de titane photocatalytique, tel qu'enseigné dans la demande WO 2005/110937. On peut ainsi obtenir une faible réflexion durable dans le temps. Dans des applications dans le domaine du photovoltaïque, le revêtement antireflet est disposé en face externe, c'est-à-dire

la face en contact avec l'atmosphère, tandis que l'éventuelle couche transparente électroconductrice est disposée en face interne, du côté du semi-conducteur.

- 5 - la surface de la feuille de verre peut être texturée, par exemple présenter des motifs (notamment en pyramide), tel que décrit dans les demandes WO 03/046617, WO 2006/134300, WO 2006/134301 ou encore WO 2007/015017. Ces texturations sont en général obtenues
10 à l'aide d'un formage du verre par laminage.

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée ci-après d'exemples de réalisation non limitatifs.

- Le tableau 1 ci-après indique la composition chimique
15 de feuilles de verres comparatives (C1) et selon l'invention (1 et 2), et leurs propriétés optiques :

- la transmission énergétique (T_E) calculée selon la norme ISO 9050 (masse d'air 1,5),
- le facteur de transmission lumineuse globale (T_L),
20 calculé entre 380 et 780 nm, en prenant en considération l'illuminant D65 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.

- 25 Toutes les teneurs sont des teneurs pondérales.

Tableau 1

| | C1 | 1 | 2 |
|------------------------------------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ (%) | 71,79 | 71,59 | 71,39 |
| Al ₂ O ₃ (%) | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| CaO (%) | 9,0 | 9,0 | 9,0 |
| MgO (%) | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| Na ₂ O (%) | 14,1 | 14,1 | 14,0 |
| Fe ₂ O ₃ (%) | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| SO ₃ (%) | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| Bi ₂ O ₃ (%) | - | 0,2 | 0,5 |
| | | | |
| T _E (%) | 90,6 | 90,8 | 90,8 |
| T _L (%) | 90,8 | 91,1 | 91,1 |

- 5 L'analyse des spectres optiques montre que l'oxyde de bismuth n'a pas d'effet sur le rédox du verre, mais seulement sur les transmissions lumineuse et énergétique.

REVENDICATIONS

1. Feuille de verre dont la transmission lumineuse
5 est supérieure ou égale à 89% pour une épaisseur de 3,2 mm
en prenant en considération l'illuminant D65, et dont la
composition chimique comprend de l'oxyde de bismuth en une
teneur pondérale comprise entre 0,05 et 1%.

2. Feuille de verre selon la revendication 1, dont
10 la composition chimique est de type silico-sodo-calcique.

3. Feuille de verre selon l'une des revendications
précédentes, dont la composition chimique comprend les
constituants suivants en une teneur variant dans les
limites pondérales ci-après définies :

| | | |
|----|--------------------------------|---------------------------|
| 15 | SiO ₂ | 60 - 75 % |
| | Al ₂ O ₃ | 0 - 10 % |
| | B ₂ O ₃ | 0 - 5 %, de préférence 0 |
| | CaO | 5 - 15 % |
| | MgO | 0 - 10 % |
| 20 | Na ₂ O | 5 - 20 % |
| | K ₂ O | 0 - 10 % |
| | BaO | 0 - 5 %, de préférence 0. |

4. Feuille de verre selon l'une des revendications
précédentes, dont la composition chimique comprend de
25 l'oxyde de fer en une teneur pondérale, exprimée en Fe₂O₃,
comprise entre 0,005% et 0,05%, notamment entre 0,007% et
0,02%.

5. Feuille de verre selon l'une des revendications
précédentes, telle que le rédox est inférieur ou égal à
30 0,2, notamment 0,1.

6. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, telle que la teneur pondérale en oxyde de bismuth est comprise entre 0,1 et 0,5%.

7. Feuille de verre selon l'une des revendications
5 précédentes, qui contient de l'oxyde de tungstène WO_3 en une teneur pondérale comprise entre 0,1 et 2%.

8. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, qui contient de l'oxyde de potassium en une teneur pondérale comprise entre 1,5 et 10%.

10 9. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, telle que sa transmission lumineuse est supérieure ou égale à 90%, notamment 91%, pour une épaisseur de 3,2 mm, en prenant en considération l'illuminant D65.

15 10. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, dont la composition chimique ne comprend pas d'or ou d'argent.

11. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, qui est plane ou courbée, notamment selon une
20 forme cylindro-parabolique.

12. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, qui est revêtue sur au moins une de ses faces d'au moins une couche mince ou au moins un empilement apportant au moins une fonctionnalité supplémentaire,
25 choisis parmi une couche antireflets, une couche réfléchissante, une couche conductrice, une couche bas-émissive ou antisolaire, une couche antisalissures ou autonettoyante.

13. Procédé d'obtention d'une feuille de verre selon
30 l'une des revendications précédentes, comprenant une étape de fusion dans laquelle on introduit un composé précurseur de l'oxyde de bismuth.

14. Utilisation de la feuille de verre selon l'une des revendications de feuille de verre précédentes dans des cellules photovoltaïques, cellules solaires, miroirs plans ou paraboliques pour la concentration d'énergie solaire, ou
5 encore des diffuseurs pour rétro-éclairage d'écrans de visualisation du type LCD (écrans à cristaux liquides).

15. Cellule photovoltaïque, cellule solaire, ou miroir plan ou parabolique pour la concentration d'énergie solaire, comprenant au moins une feuille de verre selon
10 l'une des revendications 1 à 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/050298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C03C3/087
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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | US 2007/209698 A1 (THOMSEN SCOTT V [US] ET AL) 13 September 2007 (2007-09-13) * abstract page 3; table 1 page 6; claim 1 | 1-15 |
| A | EP 1 245 544 A (HOYA CORP [JP]) 2 October 2002 (2002-10-02) * abstract paragraph [0027] | 1 |

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

22 June 2010

Date of mailing of the international search report

01/07/2010

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

Mertins, Frédéric

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: **1 (in part)**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See annexed sheet PCT/ISA/210

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box II.2**Claim no.: 1 (partially)**

Claim 1 covers an extremely large number of potential products, yet very few of the claimed products are supported in accordance with PCT Article 6 and disclosed in accordance with PCT Article 5 (cf. the description, page 3, lines 7 to 11; page 4, lines 5 to 14 and 24 to 32; examples 1 and 2). The degree of non-compliance with the substantive requirements is such that it was taken into account for the purposes of conducting the search in respect of claim 1 and determining the scope thereof (PCT Guidelines, paragraphs 9.19 and 9.23). The search was therefore directed to the claimed products that appear to be properly supported, and a generalisation of the structural formulae thereof, namely a soda lime silica glass sheet of which the composition varies within the limits, expressed in percentage by weight, defined hereunder: SiO₂ 60 to 75 %, Al₂O₃ 0 to 10 %, B₂O₃ 0 to 5 %, CaO 5 to 15 %, MgO 0 to 10 %, Na₂O 5 to 20 %, K₂O 5 to 10 % and BaO 0 to 5 %, and wherein the iron oxide content by weight, expressed as Fe₂O₃, is from 0.005 to 0.05 % and the bismuth oxide content by weight is from 0.05 to 1 %.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). The applicant is advised that the policy of the EPO when acting as International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This applies whether or not the claims were amended after receipt of the search report or during any Chapter II procedure. The applicant is reminded that if the application proceeds to the regional phase before the EPO an additional search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guidelines, Part C, VI, 8.2), as long as the problems which led to the declaration under PCT Article 17(2) have been resolved.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/050298

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| US 2007209698 A1 | 13-09-2007 | CA 2641929 A1 | 20-09-2007 |
| | | EP 1993961 A1 | 26-11-2008 |
| | | US 2009217978 A1 | 03-09-2009 |
| | | WO 2007106223 A1 | 20-09-2007 |
| EP 1245544 A | 02-10-2002 | CN 1377847 A | 06-11-2002 |
| | | JP 4017832 B2 | 05-12-2007 |
| | | JP 2002284542 A | 03-10-2002 |
| | | US 2003032542 A1 | 13-02-2003 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/050298

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C03C3/087

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|------------|---|-------------------------------|
| A | US 2007/209698 A1 (THOMSEN SCOTT V [US] ET AL) 13 septembre 2007 (2007-09-13) * abrégé page 3; tableau 1 page 6; revendication 1 | 1-15 |
| A | EP 1 245 544 A (HOYA CORP [JP]) 2 octobre 2002 (2002-10-02) * abrégé alinéa [0027] | 1 |

 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

22 juin 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/07/2010

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

Mertins, Frédéric

Cadre n° II Observations – lorsqu’il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l’objet d’une recherche (suite du point 2 de la première feuille)

Le rapport de recherche internationale n’a pas été établi en ce qui concerne certaines revendications conformément à l’article 17.2)a) pour les raisons suivantes :

- 1. Les revendications n^{os} se rapportent à un objet à l’égard duquel l’administration chargée de la recherche internationale n’est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir :

- 2. Les revendications n^{os} 1(en partie) parce qu’elles se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu’une recherche significative puisse être effectuée, en particulier :
voir FEUILLE ANNEXÉE PCT/ISA/210

- 3. Les revendications n^{os} parce qu’elles sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre n° III Observations – lorsqu’il y a absence d’unité de l’invention (suite du point 3 de la première feuille)

L’administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

- 1. Comme toutes les taxes additionnelles exigées ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l’objet d’une recherche.

- 2. Comme toutes les revendications qui se prêtent à la recherche ont pu faire l’objet de cette recherche sans effort particulier justifiant des taxes additionnelles, l’administration chargée de la recherche internationale n’a sollicité le paiement d’aucunes taxes de cette nature.

- 3. Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n^{os}:

- 4. Aucune taxes additionnelles demandées n’ont été payées dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l’invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n^{os}:

Remarque quant à la réserve

- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d’une réserve de la part du déposant et, le cas échéant, du paiement de la taxe de réserve.
- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d’une réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve n’a pas été payée dans le délai prescrit dans l’invitation.
- Le paiement des taxes additionnelles n’était assorti d’aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre II.2

Revendications nos.: 1(en partie)

La présente revendication 1 couvre un nombre extrêmement important de produits potentiels. Cependant, il n'est possible de trouver un fondement et un exposé au sens des art. 6 et 5 PCT que pour un nombre très limité des produits revendiqués (cf. la description en page 3, lignes 7-11, page 4, lignes 5-14 et 24-32, et les exemples 1 et 2). La demande n'est pas conforme aux dispositions de fond au point qu'il en a été tenu compte pour effectuer la recherche portant sur la revendication 1 et pour en déterminer l'étendue (Directives du PCT, chapitre 9.19 et 9.23). La recherche portant sur la revendication 1 a été circonscrite aux produits revendiqués qui semblent avoir un fondement, et à une généralisation de leurs formules structurales, à savoir une feuille de verre silico-sodo-calcique ayant une composition variant dans les limites pondérales définies ci-après: SiO₂ 60-75%, Al₂O₃ 0-10%, B₂O₃ 0-5%, CaO 5-15%, MgO 0-10%, Na₂O 5-20%, K₂O 5-10% et BaO 0-5%, et comprenant une teneur pondérale en oxyde de fer, exprimée en Fe₂O₃, de 0.005 à 0.05% et une teneur pondérale en oxyde de bismuth de 0.05 à 1%.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II. Si la demande devait être poursuivie dans la phase régionale devant l'OEB, il est rappelé au déposant qu'une recherche pourrait être effectuée durant la procédure d'examen devant l'OEB (voir Directive OEB C-VI, 8.2) à condition que les problèmes ayant conduit à la déclaration conformément à l'Article 17(2) PCT aient été résolus.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/050298

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| US 2007209698 A1 | 13-09-2007 | CA 2641929 A1 | 20-09-2007 |
| | | EP 1993961 A1 | 26-11-2008 |
| | | US 2009217978 A1 | 03-09-2009 |
| | | WO 2007106223 A1 | 20-09-2007 |
| ----- | | | |
| EP 1245544 A | 02-10-2002 | CN 1377847 A | 06-11-2002 |
| | | JP 4017832 B2 | 05-12-2007 |
| | | JP 2002284542 A | 03-10-2002 |
| | | US 2003032542 A1 | 13-02-2003 |
| ----- | | | |