

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 736 632

(21) N° d'enregistrement national : 95 08421

(51) Int Cl⁶ : C 03 C 17/34, 17/245, C 23 C 16/40

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 12.07.95.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 17.01.97 Bulletin 97/03.

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

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : SAINT GOBAIN VITRAGE SOCIETE
ANONYME — FR.

(72) Inventeur(s) : BOIRE PHILIPPE et ZAGDOUN
GEORGES.

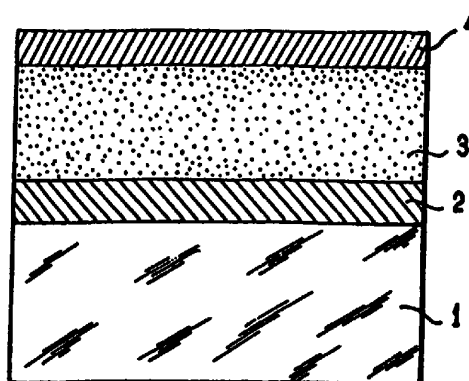
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

(54) VITRAGE MUNI D'UNE COUCHE CONDUCTRICE ET/OU BAS-EMISSIVE.

(57) L'invention a pour objet un vitrage comprenant un substrat (1) transparent, notamment en verre, muni d'au moins une couche mince (3) transparente fonctionnelle, conductrice et/ou bas-émissive. Afin d'améliorer l'aspect optique et notamment colorimétrique du vitrage, se trouve disposée entre le substrat (1) et la couche fonctionnelle (3) au moins une couche intermédiaire (2) présentant dans son épaisseur un gradient d'indice de réfraction décroissant.

L'invention concerne également le dispositif visant à fabriquer ce type de vitrage.



FR 2 736 632 - A1



VITRAGE MUNI D'UNE COUCHE CONDUCTRICE

5

ET/OU BAS-EMISSIVE

L'invention a trait à un vitrage comprenant un substrat en verre muni d'une couche mince fonctionnelle, cette dernière présentant des propriétés de transparence, de conductivité électrique et/ou de basse émissivité.

Elle concerne également les procédés d'obtention d'un tel vitrage, en particulier à l'aide de techniques de pyrolyse ou de techniques utilisant le vide.

Ce type de couche fonctionnelle trouve tout particulièrement application pour les vitrages destinés au bâtiment : revêtu d'une couche bas-émissive, un substrat de verre permet de réduire l'émission dans l'infrarouge lointain à travers le vitrage dont il fait partie, de l'intérieur vers l'extérieur du local. En réduisant les pertes énergétiques dues en partie à cette fuite de rayonnement, on améliore sensiblement le confort des habitants, notamment hiver. Le substrat ainsi revêtu puis associé à un autre substrat par l'intermédiaire d'une lame de gaz, la couche bas-émissive se trouvant en face 3, (en comptant à partir de la face la plus extérieure) constitue un double-vitrage isolant très efficace.

Ces couches trouvent également application pour les vitrages destinés à l'automobile, de par leurs propriétés de conduction électrique, par exemple pour former des vitrages chauffants en prévoyant des arrivées de courant.

Les couches d'oxydes métalliques présentant ces propriétés sont, par exemple, des couches d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), ou d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al), à l'indium (ZnO:In), à l'étain (ZnO:Sn), ou au fluor (ZnO:F), ou d'oxyde d'étain dopé au fluor (SnO₂:F).

Ces couches d'oxyde métallique peuvent être obtenues par différents procédés : par des procédés sous vide (évaporation thermique, pulvérisation cathodique, éventuellement à l'aide de magnétron) ou par pyrolyse de composés organo-métalliques projetés par un gaz vecteur sous forme liquide,

solide ou gazeuse sur la surface du substrat en verre chauffé à une température élevée mais néanmoins inférieure à sa température de ramollissement. Ceux-ci, mis ainsi en contact avec une surface chaude, se décomposent en s'oxydant pour former sur celle-ci une couche d'oxyde
5 métallique. Cette dernière technique est tout particulièrement avantageuse dans la mesure où elle permet d'envisager des dépôts directement sur le ruban de verre d'une ligne de fabrication type float de manière continue.

Cependant, pour que ces couches atteignent un niveau de performance élevé, notamment en termes de valeurs d'émissivité et/ou de conduction
10 électrique, leur épaisseur doit être d'au moins 180 nm voire au-delà de 400 nm, et usuellement comprise entre 350 et 550 nm. Une couche mince présentant de telles épaisseurs confère au substrat qu'elle revêt un aspect en réflexion, notamment une coloration, qui peut ne pas être très appréciée d'un point de vue esthétique.

15 Se pose ainsi le problème de l'aspect en réflexion, tout particulièrement de la coloration résiduelle obtenue, du substrat ainsi revêtu. En effet, selon l'enseignement du brevet EP-B-O 125 153, une couche d'oxyde d'étain dopé au fluor $\text{SnO}_2\text{:F}$ dont l'épaisseur, faible, est d'environ 163 à 165 nm, déposée sur un substrat de verre float clair de 4 mm d'épaisseur confère à ce dernier
20 une coloration en réflexion dans les bleus, coloration très appréciée actuellement aussi bien dans le domaine du bâtiment que de l'automobile. Par contre, il a été constaté qu'une couche de même nature mais cette fois d'une épaisseur de 360 nm, donc une couche présentant de meilleures performances, confère à un même substrat un aspect en réflexion « côté
25 couche » dans les verts/pourpres, couleur qui est peu recherchée pour des raisons esthétiques.

Différentes solutions techniques visant à améliorer l'aspect optique de vitrages munis de couches fonctionnelles ayant de telles caractéristiques ont déjà été proposées. Ainsi, selon l'enseignement de la demande de brevet
30 européen EP-A-O 573 325, on intercale entre substrat et couche fonctionnelle un revêtement dit « intermédiaire » dont on a sélectionné de manière adéquate l'épaisseur optique afin d'obtenir une couleur résiduelle en réflexion qui soit dans les bleus, et peu intense de surcroît. Dans un même but, la demande de

brevet WO-94/25410 propose de disposer la couche fonctionnelle cette fois entre deux revêtements, l'un dit « interne », l'autre dit « externe », la combinaison du choix des caractéristiques d'épaisseur et d'indice de réfraction de ces deux revêtements élargissant les possibilités pour ajuster finement l'aspect colorimétrique en réflexion du vitrage.

L'invention a alors pour but d'améliorer encore ces empilements de couches minces, en mettant au point des vitrages qui puissent à la fois être munis de couches fonctionnelles présentant de bonnes propriétés thermiques/électriques et présenter un aspect en réflexion le plus agréable possible à l'oeil, notamment ayant une couleur en réflexion esthétique, peu intense, peu réfléchissante et stable.

L'invention a également pour but la mise au point d'un procédé de fabrication de ces vitrages, ainsi que celle de l'installation nécessaire à sa mise en oeuvre.

L'invention a d'abord pour objet un vitrage comprenant un substrat transparent, notamment en verre, muni d'au moins une couche mince transparente fonctionnelle. Dans le contexte de l'invention, on comprend par « fonctionnelle » une couche possédant des propriétés de conduction électrique et/ou des propriétés thermiques, tout particulièrement des propriétés de bas-émissivité. Afin d'améliorer l'aspect optique, notamment sur le plan colorimétrique, du vitrage, on dispose entre le substrat et cette couche fonctionnelle au moins une couche dite « intermédiaire » présentant dans son épaisseur un gradient d'indice de réfraction décroissant. On comprend par « gradient décroissant » dans le sens de l'invention le fait que l'indice de réfraction de la couche diminue dans son épaisseur au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface de son substrat porteur.

Selon un mode préféré de l'invention, on dépose en outre sur la couche fonctionnelle au moins une couche mince dite « externe » dont l'indice de réfraction, et l'épaisseur géométrique sont choisis afin de contribuer à l'amélioration de l'aspect optique du vitrage en combinaison avec la couche intermédiaire.

De manière surprenante, il s'est en effet avéré qu'intercaler entre substrat et couche fonctionnelle une couche dont l'indice de réfraction diminue

progressivement avait un effet extrêmement positif sur l'aspect en réflexion du vitrage, à la fois sur le plan purement esthétique et sur le plan industriel : d'une part, le vitrage selon l'invention a une couleur en réflexion « côté couches » agréable, tout particulièrement dans la gamme des bleus, couleur
5 très atténuée et « lavée de blanc », et de plus dépourvue d'aspect brillant car associée à une valeur de réflexion lumineuse très recherchée. Ces effets « anti-reflet » et « anti-couleur » se trouvent d'ailleurs accentués par la présence du revêtement « externe » précédemment mentionné.

Mais d'autre part, on s'est aperçu que cette couche intermédiaire
10 spécifique à l'invention permettait d'améliorer également la stabilité, l'uniformité de l'aspect en réflexion du vitrage.

En effet, il est connu que suivant le mode de fabrication de dépôt de couches minces choisi, des tolérances dans les épaisseurs des couches sont fixées, tolérances au-delà desquelles l'oeil perçoit trop nettement des
15 variations d'aspect d'un vitrage à l'autre ou d'une zone d'un vitrage à l'autre. Ces variations sont induites de manière interférentielle par l'irrégularité dans l'épaisseur des couches et tout particulièrement dans l'épaisseur de la couche fonctionnelle. Or, il s'est avéré que la couche intermédiaire spécifique à l'invention atténuait très sensiblement ces variations d'aspect, ce qui
20 permettait, selon le mode de dépôt choisi, de diminuer significativement le taux de rebut des vitrages après dépôt des couches pour cause d'irisation/défaut d'aspect optique, ou, corollairement, d'adopter des tolérances de fabrication quant aux épaisseurs de couches moins draconiennes, ce qui est avantageux sur le plan de la qualité des vitrages ou
25 de la rentabilité de leur fabrication.

De préférence, on choisit la variation totale d'indice de réfraction dans l'épaisseur de la couche intermédiaire selon l'invention d'une valeur au moins égale à 0,2, notamment comprise entre 0,25 et 0,80.

Ainsi, l'indice de réfraction le moins élevé dans ce gradient d'indice est
30 de préférence compris entre 1,45 et 1,60, tandis que l'indice de réfraction le plus élevé est de préférence compris entre 1,70 et 2,35. La différence entre l'indice le moins élevé et l'indice le plus élevé est en effet à choisir

relativement grande pour obtenir de manière optimale les effets avantageux de l'invention.

Un mode de réalisation préféré pour ce gradient d'indice consiste à faire décroître l'indice de réfraction de la couche intermédiaire d'une valeur proche
5 de l'indice de réfraction de la couche fonctionnelle à une valeur proche de l'indice de réfraction du substrat.

L'épaisseur géométrique de la couche intermédiaire est quant à elle de préférence choisie entre 40 et 120 nm, notamment entre 50 et 100 nm. L'épaisseur doit en fait être suffisante pour pouvoir réaliser effectivement le
10 gradient d'indice.

Pour créer ce gradient d'indice, différentes possibilités existent. Le plus simple est de l'obtenir en faisant varier progressivement la composition chimique de la couche intermédiaire dans son épaisseur, notamment par un mélange d'au moins deux composants ayant des indices de réfraction
15 différents, le taux de composant ou du mélange de composants à indice(s) le(s) plus élevé(s) décroissant graduellement dans son épaisseur. Le choix de ces composants peut par exemple être le suivant : pour le composant à indice peu élevé conviennent l'oxyde, l'oxynitrure ou l'oxycarbure de silicium, et pour les composants à indices plus élevés conviennent l'oxyde d'étain, de titane, de
20 zirconium, d'aluminium, de magnésium ou de vanadium, de l'oxycarbure de silicium ou du nitrure de silicium ou un mélange d'au moins deux de ces composés.

Ce gradient peut être obtenu par une technique sous vide ou par pyrolyse, et tout particulièrement par pyrolyse en phase gazeuse. Pour ce faire,
25 a été conçue selon l'invention une buse de distribution de gaz particulièrement adaptée. Cette buse est disposée au-dessus du verre et transversalement à son axe de défilement, quand il se présente sous la forme d'un ruban de verre float, et est disposée de préférence dans l'enceinte même du bain de flottage. Elle comporte un premier talon amont, un second talon amont, un bloc profilé
30 central et un talon aval. Une première fente d'injection de gaz précurseur est ménagée entre les deux talons amont et une seconde fente d'injection est ménagée entre le bloc central et le talon aval. Une fente d'évacuation des effluents de gaz non réagis est ménagée entre le bloc profilé central et le talon

aval. Ainsi, l'ensemble de ces fentes et les faces inférieures des talons et du bloc central guident les veines de gaz alimentant les deux fentes d'injection le long du verre dans une zone de dépôt, avec un trajet d'écoulement ayant approximativement la forme d'un U. Pour créer un mélange partiel et progressif

5 entre ces deux veines de gaz dans la zone de dépôt, et ainsi créer le gradient de composition recherché, on règle certains paramètres géométriques de la buse. Les deux paramètres importants sont d'une part la distance l entre les fentes d'injection et d'autre part les configurations relatives des deux talons amont et du bloc central. De fait, pour parvenir à l'effet voulu, le mode de

10 réalisation préféré consiste à ce que la face inférieure du bloc central soit surélevée par rapport à celle du second talon amont qui lui est adjacent, et que la face inférieure de ce second talon amont soit elle-même surélevée par rapport à celle du premier talon amont.

Quant à la distance l entre les deux fentes d'injection, il est avantageux

15 de la choisir au plus égale aux $3/4$ de la longueur totale de la zone de dépôt, notamment d'environ $1/4$ à $2/3$ de ladite longueur.

Pour obtenir le gradient d'indice de réfraction décroissant voulu pour fabriquer la couche intermédiaire selon l'invention, il faut alors alimenter la première fente d'injection avec le mélange réactionnel se pyrolysant sous la

20 forme d'un oxyde d'indice de réfraction donné ayant l'indice le plus élevé (TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , MgO , V_2O_5 , SiO_xC_y , Si_3N_4 , mélange d'au moins deux des oxydes ou d'au moins un de ces oxydes avec Al_2O_3), la seconde fente d'injection étant alimentée avec le mélange réactionnel se pyrolysant sous la forme de l'oxyde ayant l'indice le plus faible (comme SiO_2).

25 Il faut bien sûr inverser les choses si l'on souhaite au contraire obtenir un gradient d'indice croissant.

L'invention concerne également le procédé de mise en oeuvre d'une telle buse, et les vitrages obtenus par ledit procédé.

En ce qui concerne la couche mince dite « externe » précédemment

30 mentionnée et qui se trouve au-dessus de la couche fonctionnelle, on la choisit de préférence d'un indice de réfraction compris entre 1,4 et 1,7 et d'une épaisseur géométrique comprise entre 70 et 120 nm. C'est en effet avec de telles caractéristiques que l'on obtient l'aspect optique le meilleur, notamment

la baisse de réflexion lumineuse R_L la plus grande et donc, corollairement, l'augmentation de transmission lumineuse T_L la plus importante. Pour la constituer, on peut choisir différents matériaux diélectriques, notamment à base d'au moins un des composés suivants : oxyde, oxynitrure ou oxycarbure de silicium, oxyde d'aluminium, mélange d'oxyde de silicium et d'aluminium comportant aussi un halogénure du type fluor.

Pour fabriquer cette couche, on peut avoir recours à une technique de dépôt sous vide, notamment du type pulvérisation cathodique réactive ou non. On peut aussi utiliser des techniques de pyrolyse, tout particulièrement en phase gazeuse appelée aussi CVD (« Chemical Vapor Deposition »), notamment pour un dépôt en continu sur verre float, à partir de précurseurs organo-siliciés associés à un gaz oxydant comme de l'oxygène (ou tout autre gaz plus faiblement oxydant comme H_2O ou N_2O) dans un gaz diluant inerte du type azote, comme le diéthyle silane $Si(CH_3)_2 H_2$, l'hexaméthylidisilane $(CH_3)_3Si-Si(CH_3)_3$, le tétraéthylorthosilicate $Si(OC_2H_5)_4$, l'hexaméthylidisiloxane $(CH_3)_3-Si-O-Si(CH_3)_3$, l'octaméthylcyclotétrasiloxane $((CH_3)_2SiO)_4$, le tétraméthylcyclotétrasiloxane $(CH_3HSiO)_4$, ainsi que de l'héxaméthylidisilazane ou le tétraméthylsilane et/ou à partir de précurseurs organo-métalliques connus, notamment à fonction alcoolate ou β -dicétone. On peut également adopter un dépôt par pyrolyse de poudre ou en phase liquide. Pour plus de détails sur la structure et les modes d'obtention de cette couche « externe », on se rapportera avantageusement à la demande de brevet P.C.T. WO-94/25410 précitée et à la demande de brevet français FR-94/13911.

La couche fonctionnelle selon l'invention est par exemple du type de celles décrites dans les demandes de brevet précitées. Ainsi, elle a généralement un indice de réfraction d'environ 1,8 à 2 et, pour garantir un niveau de performances thermiques/électriques suffisant, une épaisseur géométrique d'au moins 300 nm et notamment comprise entre 350 et 550 nm. Elle peut être à base d'oxyde(s) métallique(s) dopé(s), par exemple du type oxyde d'indium dopé à l'étain ITO, oxyde d'étain dopé au fluor $SnO_2:F$, l'oxyde de zinc dopé à l'indium $ZnO:In$, au fluor $ZnO:F$, à l'aluminium $ZnO:Al$ ou à l'étain $ZnO:Sn$.

Cette couche peut être fabriquée par une technique de dépôt sous vide du type pulvérisation cathodique réactive ou non, ou à l'aide d'une technique de pyrolyse, notamment de composés pulvérulents, particulièrement lorsque la couche est en $\text{SnO}_2\text{:F}$ ou en ITO et ceci directement sur le ruban de verre float de préférence, en continu.

Par pyrolyse de poudre, on peut fabriquer les couches de $\text{SnO}_2\text{:F}$ à partir d'oxyde de dibutylétain (DBTO) en poudre et d'acide fluorhydrique anhydre gazeux, comme il est décrit dans le brevet FR-2 380 997, à partir de difluorure de dibutylétain (DBTF), éventuellement en mélange avec du DBTO comme décrit dans le document EP-A-178 956 ou EP-A-039 256.

En ce qui concerne les couches d'ITO, on peut les obtenir par exemple à partir de formiate d'indium et d'un composé de l'étain comme le DBTO décrit dans le document EP-A-192 009.

On peut aussi obtenir les couches de $\text{SnO}_2\text{:F}$ par pyrolyse en phase gazeuse ou CVD, notamment à partir d'un mélange de composés d'étain comme $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ et de composés organofluorés tels que CCl_2F_2 , CHClF_2 et CH_3CHF_2 comme décrit dans la demande de brevet EP-A-027 403 ou bien encore à partir de monobutyl trichloroétain et d'un composé tel que le chlorodifluorométhane mentionné dans la demande de brevet EP-A-121 459, ou encore du tétrachlorure d'étain SnCl_4 .

Les couches de $\text{SnO}_2\text{:F}$ peuvent aussi être obtenues en phase liquide à partir d'acétylacétonate d'étain ou de diméthylétain-2-propionate dans des solvants organiques appropriés comme décrits notamment dans le brevet français FR-2 211 411.

Les couches d'oxyde de zinc dopé à l'indium ou à l'aluminium peuvent être obtenues par pyrolyse en phase vapeur à partir de diéthylzinc ou d'acétate de zinc et de triéthylindium, chlorure d'indium ou triéthylaluminium, chlorure d'aluminium, comme décrit dans la demande de brevet EP-A-385 769.

Avec la couche intermédiaire selon l'invention, éventuellement combinée à la couche externe, les empilements de couches minces selon l'invention sont donc très performants sur le plan thermique, esthétique et optique. Les vitrages obtenus présentent une haute transmission lumineuse, par exemple d'au moins 75%, notamment d'au moins 80 à 85%, une faible réflexion

lumineuse, une couleur résiduelle en réflexion « côté couches » dans les bleus et dont la saturation C^* dans le système colorimétrique (L^* , a^* , b^*) est d'au plus égale à 5. Enfin, l'émissivité du vitrage est fortement abaissée, avec des valeurs ε d'au plus 0,18.

- 5 Lorsqu'ils sont montés en double-vitrage, ils atteignent ainsi des valeurs de transmission lumineuse d'au moins 70%.

Les substrats monolithiques tels que revêtus selon l'invention peuvent avantageusement être incorporés dans des vitrages feuilletés ou dans des vitrages multiples isolants du type double-vitrage. Dans ce dernier cas, on
10 dispose le substrat à couches dans le double-vitrage de façon à ce qu'une fois monté en façade d'un bâtiment, les couches se trouvent en face 3 (on note conventionnellement les faces des substrats des vitrages multiples en commençant par l'extérieur vers l'intérieur).

- Comme déjà évoqué, tout type de technique de dépôt peut être utilisé
15 pour procéder au dépôt de la couche fonctionnelle et de sa couche intermédiaire et éventuellement sa couche externe. Notamment, au moins une des couches lorsqu'elle est à base d'oxyde(s) métallique(s) peut être déposée(s) par une technique utilisant le vide, notamment par pulvérisation cathodique, éventuellement réactive en présence d'oxygène, à partir de cibles
20 en alliage métallique ou en céramique de compositions appropriées.

On préfère cependant utiliser, pour le dépôt d'au moins une des couches, une technique de pyrolyse, par voie solide, liquide ou gazeuse comme déjà mentionné, car ce type de technique permet un dépôt en continu sur un ruban de verre.

- 25 Ainsi, un mode de réalisation préféré d'obtention de l'empilement selon l'invention consiste à effectuer le premier dépôt de la couche intermédiaire par CVD sur le ruban de verre dans l'enceinte float, puis à déposer la couche fonctionnelle par CVD, notamment dans l'enceinte float également, ou par pyrolyse, de composés pulvérulents, entre l'enceinte float et l'étenderie, et
30 enfin à déposer la couche externe, soit par CVD avant l'étenderie ou dans l'étenderie, soit par pyrolyse de poudre(s) juste après le dépôt de la couche fonctionnelle.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses ressortent de la description ci-après d'exemples de réalisation non limitatifs à l'aide des figures suivantes :

• **figure 1** : une coupe transversale d'un substrat verrier revêtu selon l'invention,

• **figure 2** : une coupe transversale d'une buse de pyrolyse en phase gazeuse adaptée pour le dépôt de la couche intermédiaire à gradient d'indice selon l'invention.

On précise qu'aussi bien la figure 1 que la figure 2 sont des représentations très schématiques ne respectant pas scrupuleusement les proportions relatives entre les divers matériaux/éléments illustrés, ceci pour faciliter leur lecture.

EXEMPLES 1 à 7

Les exemples 1 à 7 sont réalisés selon l'invention. Ils se rapportent, conformément à la figure 1, à un substrat 1 en verre clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur. Celui-ci est revêtu d'une couche 3 bas-émissive à base de $\text{SnO}_2\text{:F}$ et obtenu de manière connue par pyrolyse de poudre à partir de DBTF comme décrit dans les brevets précités, puis d'une couche externe 4, à base d'oxyde mixte de silicium et d'aluminium, avec également du fluor, couche obtenue également de manière connue par CVD à partir de tétraorthosilicate TEOS, d'hexafluoroacétylacétonate d'aluminium et d'oxygène, conformément à l'enseignement de la demande de brevet français FR-94/13911 . Entre le substrat 1 et la couche fonctionnelle 3, est intercalée une couche intermédiaire 2 présentant un gradient d'indice de réfraction décroissant, c'est-à-dire dont l'indice de réfraction diminue progressivement dans épaisseur, de son interface avec le verre 1 à son interface avec la couche 3 en $\text{SnO}_2\text{:F}$. Pour obtenir ce gradient, on modifie graduellement la composition chimique de la couche dans son épaisseur, couche constituée d'un mélange d'oxydes dont la proportion des composants à indice de réfraction le(s) plus élevé(s) diminue progressivement. Pour ce faire, on choisit une technique de dépôt par CVD, à l'aide de la buse de distribution illustrée en figure 2 et décrite en détails ultérieurement, à partir des précurseurs siliciés et organo-métalliques adéquats. Le composant à bas indice de la couche

intermédiaire 2 est ici l'oxyde de silicium, et son précurseur gazeux peut être choisi notamment parmi le tétraéthylorthosilicate TEOS, le silane SiH_4 ou le tétraméthylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, associé(s) à un précurseur oxydant du type O_2 , N_2O ou H_2O .

- 5 Les composants à indice plus élevé peuvent être en oxyde d'étain, utilisant comme précurseurs gazeux le monobutyltrichlorure d'étain ou le dibutyldiacétate d'étain ; en oxyde de titane, utilisant comme précurseurs gazeux un alcoolate de titane du type tétraisopropylate de titane ; en oxyde de zirconium utilisant comme précurseurs gazeux un acétylacétonate de zirconium
 10 comme l'hexafluoroacétylacétonate de Zr ou le tétrabutoxyde de zirconium ; ou enfin l'oxyde d'aluminium utilisant comme précurseurs gazeux l'acétylacétonate ou l'hexafluoroacétylacétonate d'aluminium. Il peut aussi s'agir d'oxyde de magnésium MgO , on utilise alors un précurseur gazeux du type acétylacétonate de magnésium, éthylate de magnésium,
 15 hexafluoroacétylacétonate de magnésium, trifluoroacétylacétonate de magnésium. On peut aussi choisir de l'oxyde de vanadium V_2O_5 , que l'on peut obtenir à partir d'un alcoolate de vanadium comme le tétraéthylate de vanadium ou d'un halogénure comme VCl_5 ou un oxychlorure comme VOCl_3 . Il peut aussi s'agir de l'oxycarbure de silicium SiO_xC_y dont on règle l'indice de
 20 réfraction en ajustant son taux de carbone. Les précurseurs peuvent être notamment un mélange de silane, d'éthylène et d'un oxydant comme O_2 , H_2O ou N_2O . Enfin, on peut aussi choisir du nitrure de silicium Si_3N_4 , que l'on peut obtenir à partir d'un mélange gazeux de silane et d'ammoniac et/ou d'amine.

- Le mode de réalisation utilisé pour ces exemples est un système bi-
 25 composant où la composition de la couche intermédiaire varie d'une composition proche de celle de l'oxyde d'étain jusqu'à une composition proche de celle de l'oxyde de silicium.

- Mais un autre système bi-composant du type SiO_2/MgO , $\text{SiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x\text{C}_y$ ou SiO_2/SiC convient également, ainsi qu'un
 30 système tri-composant où l'on part, par exemple, d'un mélange $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ près du verre pour aboutir à une composition du type SiO_2 .

Dans tous ces exemples, la couche 2 fonctionnelle a une épaisseur géométrique de 410 nm et la couche 4 externe une épaisseur géométrique d'environ 93 nm.

Le tableau 1 ci-dessous résume, pour chacun de ces exemples, l'épaisseur géométrique e de la couche intermédiaire, sa variation totale d'indice de réfraction dans son épaisseur notée Δ i.r. ainsi que son indice le plus faible, à proximité de la couche fonctionnelle 3 notée i.r. (min) et son indice le plus fort, du côté du substrat 1 noté i.r. (max).

TABLEAU 1

	e	Δ i.r.	i.r. (min)	i.r. (max).
Exemple 1	60 nm	0,35	1,50	1,85
Exemple 2	60 nm	0,30	1,50	1,80
Exemple 3	60 nm	0,25	1,50	1,75
Exemple 4	60 nm	0,5	1,45	1,95
Exemple 5	60 nm	0,21	1,63	1,84
Exemple 6	54 nm	0,35	1,45	1,80
Exemple 7	66 nm	0,35	1,45	1,80

On regroupe ci-après dans le tableau 2 des données spectrophotométriques mesurées d'après l'illuminant D_{65} concernant l'ensemble des substrats revêtus selon ces exemples. Les abréviations utilisées qui résument les propriétés colorimétriques en réflexion des substrats « côté couches » ont la signification suivante :

- a^* , b^* sont les facteurs du système de colorimétrie (L^* , a^* , b^*),
- C^* est, toujours dans ce système, la valeur de saturation égale à $(a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$,
- ΔC^* est la variation de saturation observée quand l'épaisseur de la couche fonctionnelle 2 varie de ± 50 nm autour de sa valeur moyenne de 410 nm.

Tous les substrats revêtus selon les exemples ont par ailleurs une haute transmission lumineuse T_L de l'ordre de 86% et une faible réflexion lumineuse « côté couches » de l'ordre de 4 à 5%.

TABLEAU 2

	a*	b*	C*	ΔC^*
Exemple 1	1,6	- 4,0	4,3	2
Exemple 2	1,9	- 4,4	4,8	2,4
Exemple 3	1,7	- 5,0	5,1	2,3
Exemple 4	2,6	- 4,3	5	3,6
Exemple 5	1,9	- 3,8	4,2	3,3
Exemple 6	1,6	- 5,2	5,4	3,2
Exemple 7	2,4	- 5,8	6,2	2,4

EXEMPLES COMPARATIFS 8 ET 9

Ces deux exemples comparatifs utilisent un substrat 1, une couche fonctionnelle 3 et une couche externe 4 présentant les mêmes caractéristiques que dans les exemples précédents.

Par contre, dans le cas de l'exemple 8, la couche intermédiaire 2 est constituée d'un matériau SiO_xC_y , obtenu comme décrit dans la demande de brevet EP-0 573 325 précitée, d'indice de réfraction constant dans son épaisseur et d'environ 1,75 et d'épaisseur géométrique égale à 60 nm.

Dans le cas de l'exemple 9, la couche intermédiaire 2 est à base d'un mélange SiO_2/SnO_2 , mais présentant un gradient d'indice de réfraction croissant, et non décroissant : son indice varie d'environ une valeur de 1,45 près du verre (SiO_2 pur) à une valeur d'environ 1,85 (majoritairement du SnO_2) près de la couche en $SnO_2:F$, son épaisseur géométrique est de 60 nm.

Le tableau 3 ci-dessous indique pour ces deux exemples comparatifs, les mêmes données photométriques que le tableau 2 précédent :

TABLEAU 3

	a*	b*	C*	ΔC^*
Exemple comparatif 8	0,8	- 7,2	7	6
Exemple comparatif 9	0,5	- 5,5	5,6	5

Différentes remarques peuvent être faites au vu de ces résultats.

Il ressort du tableau 2 que tous les substrats revêtus selon l'invention présentent en réflexion « côté couches » une couleur bleue (a^* faiblement

positif, b^* négatif), valeur que l'on retrouve lorsque ces substrats revêtus sont montés en double-vitrage de façon à avoir les couches minces en face 3.

On a donc une couleur esthétique, et peu intense puisque la valeur de saturation qui y est associée reste d'au plus environ 5.

5 Si, d'après le tableau 3, les substrats revêtus selon les exemples comparatifs présentent également une couleur dans les bleus-violets, en revanche la teinte est plus intense puisque leur saturation dépasse nettement cette valeur de 5.

10 Mais ce qui ressort surtout de la comparaison de ces deux tableaux, c'est que les variations de saturation ΔC^* des exemples selon l'invention sont bien plus faibles que celles des exemples comparatifs, puisqu'elles restent d'au plus environ 3 pour des variations d'épaisseur de la couche fonctionnelle qui sont loin d'être négligeables. En fait, il va de soi que sur ligne industrielle on peut régler l'épaisseur des dépôts à des variations bien moindres que ± 50 nm, ce
15 qui signifie que globalement, dans les conditions réelles de production industrielle, les substrats revêtus selon l'invention donnent une impression visuelle d'une très grande homogénéité, les différences restant en dessous du seuil de sensibilité de l'oeil. Cela n'est pas le cas pour les exemples comparatifs.

20 On peut noter aussi que l'association de la couche intermédiaire 2 avec la couche externe 4 permet d'obtenir un effet anti-reflet très prononcé, avec des valeurs de R_L « côté couches » très faibles.

Venons-en maintenant à la buse selon la figure 2 qui a permis le dépôt de la couche intermédiaire à gradient.

25 Cette figure montre un ruban de verre 5 défilant selon un axe donné dans l'enceinte d'un bain float. Au-dessus de ce ruban, dans une zone du bain où il a acquis une stabilité dimensionnelle, est montée une buse 6 pour distribuer les précurseurs gazeux à la surface du verre chaud afin qu'ils réagissent et se décomposent en oxyde à son contact. La buse est disposée transversalement
30 au ruban de verre et s'étend sur toute sa largeur. Seuls les éléments de la buse importants pour la réalisation de l'invention ont été représentés et seront ici décrits. (Pour plus de détails sur le fonctionnement général, on pourra se reporter par exemple à la demande de brevet EP-A-499 523 ou à la demande

de brevet EP-A-518 755, notamment). On y voit un bloc profilé central 7, un premier talon amont 8, un second talon amont 9 et un talon aval 10. Ces appellations « d'amont » et « d'aval » ont été choisies par commodité, elles se définissent en fonction du sens de défilement du verre. Entre le premier talon amont 8 et le second 9, est créée une première fente d'alimentation 11, et entre le second talon amont et le profilé central 7 est créée une seconde fente d'alimentation 12 en gaz précurseurs. Entre le bloc central 7 et le talon aval 10, est disposée une fente d'évacuation 13 associée en partie supérieure à un système d'aspiration, afin de capter les effluents gazeux n'ayant pas réagi.

10 L'ensemble de ces fentes et les faces inférieures du second talon amont et du bloc profilé central 7 permettent d'amener les gaz à circuler le long de la surface du ruban de verre sur une longueur L correspondant à la zone de dépôt 15. Pour pouvoir obtenir un gradient d'indice, plusieurs conditions sont à réunir.

15 D'abord chacune des fentes est à alimenter avec un mélange de gaz précurseurs « complet », c'est-à-dire possédant à lui seul tous les composants nécessaires à l'obtention de l'oxyde recherché.

Ainsi, la première fente 11 est alimentée par le mélange réactionnel adapté pour le dépôt de SnO_2 , soit le monobutyltrichlorure d'étain associé à un oxydant « doux » du type H_2O ou N_2O et transporté à l'aide d'un gaz vecteur inerte du type azote. La seconde fente 12 est alimentée par le mélange réactionnel adapté pour le dépôt de l'oxyde à l'indice le plus faible, ici le SiO_2 , soit du TEOS associé également à un oxydant « doux » du type H_2O ou N_2O .

20

Cependant, il est à noter que des modifications peuvent être apportées à ce principe. Ainsi, si l'on choisit, pour créer une couche intermédiaire à gradient, non pas le système $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ mais le système $\text{SiO}_x\text{C}_y/\text{SiO}_2$, on peut choisir d'alimenter une des deux fentes d'injection avec le mélange « complet » de précurseurs pour faire du SiO_2 , notamment un mélange TEOS et oxydant dans un gaz inerte, et l'autre fente d'injection soit avec le mélange « complet » de précurseurs pour faire du SiO_xC_y , notamment un mélange SiH_4 + éthylène dans un gaz inerte, soit simplement avec de l'éthylène, source de carbone, (la variation du taux de carbone dans la couche gouvernant sa variation d'indice).

25

30

Ensuite, il faut favoriser le mélange partiel, et contrôlé, des deux veines gazeuses issues de chacune de ces fentes circulant le long du verre. Pour ce faire, différents paramètres géométriques sont à régler.

5 D'une part la distance l , mesurée parallèlement à l'axe de défilement du verre, entre les deux fentes d'alimentation 11 et 12. On la choisit ici d'une valeur telle que $l = L/3$ environ.

10 D'autre part, la configuration relative des différents talons et du bloc central est importante : on dispose d'abord la buse de manière à ce que les faces inférieures du premier talon amont 8 et du talon aval 10 soient très proches de la surface du verre, par exemple d'une distance de 2 à 5 mm, afin de garantir le confinement des gaz dans la zone de dépôt. On configure aussi les faces inférieures des talons amont et du bloc central de manière à ce que le second talon amont 9 soit surélevé par rapport au premier talon amont 8 d'une hauteur Δh_1 , et à ce que le bloc central 7 soit surélevé par rapport au second talon amont 9 d'une hauteur Δh_2 (on choisit par exemple $\Delta h_1 \approx \Delta h_2 \approx 0,4$ cm).

15 Ensuite, on configure de manière adaptée le « nez » du second talon amont 9 (on définit par « nez » du talon 9, la zone du talon qui se trouve la plus proche de la surface du verre 5 et qui délimite l'endroit où la fente d'injection 12 débouche dans la zone de dépôt 15).

20 En fait, le mode de fonctionnement de la buse pour obtenir le gradient est le suivant : la première veine gazeuse de précurseurs provient de la première fente d'injection 11 qui a une section h_1 . La seconde veine gazeuse de précurseurs provient de la seconde fente d'injection 12 qui a une section h_2 , et la hauteur de la zone de dépôt 15 mesurée entre le plan défini par les faces inférieures du premier talon amont 8 et du talon aval 10 et le bloc central 7 a une valeur h_3 .

Pour garantir un écoulement laminaire des deux veines gazeuses le long du verre dans la zone de dépôt 15, on respecte la relation :

$$(1) \quad h_1 + h_2 = h_3$$

30 (ou $\Delta h_1 + \Delta h_2 = h_3$, on choisit ici $h_1 = \Delta h_1$ et $h_2 = \Delta h_2$)

Ici, on choisit $h_1 \approx h_2$ et chacune de ces hauteurs comprise entre 0,2 et 0,8 mm, notamment d'environ 0,4 mm, h_3 est alors d'environ 0,8 mm.

Mais si on respecte la relation (1) dans toute la zone de dépôt, on va obtenir en fait deux couches superposées, l'une en SnO_2 , l'autre en SiO_2 sans vraiment obtenir le gradient voulu. Pour obtenir le gradient, il faut en fait créer localement une zone de turbulence dans la zone de dépôt 15, tout particulièrement dans la zone où débouche la seconde fente d'injection 12 dans cette zone 15. Pour ce faire, on adopte une forme de nez de talon 9 telle qu'elle provoque à ce niveau un élargissement local de la section h_2' de la fente.

Les formes de « nez » appropriées peuvent par exemple être, comme représenté à la figure, des formes biseautées, à pans coupés, ou des formes plus ou moins arrondies (les lignes en pointillés sur la figure 2 indiquent un autre type de profil envisageable).

De fait, à cet endroit, la hauteur de zone de dépôt devient égale à $h_1 + h_2'$, c'est-à-dire supérieure à h_3 .

Les veines de gaz se mélangent alors partiellement, d'où la création du gradient. En fait, plus l'élargissement local h_2' est important, plus il va y avoir de mélanges entre les deux veines gazeuses et plus l'interdiffusion entre les différents précurseurs va être grande.

Donc dans la zone I de la zone de dépôt, seuls les précurseurs d'oxyde d'étain sont au contact du verre, il se dépose donc d'abord une fine couche de SnO_2 quasi pure. Puis, à partir de la fin de cette zone I, réagissant ensemble les deux mélanges réactionnels, le dépôt s'appauvrissant progressivement en SnO_2 pour s'enrichir en SiO_2 .

REVENDICATIONS

1. Vitrage comprenant un substrat (1) transparent, notamment en verre, muni d'au moins une couche mince (3) transparente fonctionnelle, conductrice et/ou bas-émissive, **caractérisé en ce qu'** afin d'améliorer l'aspect optique et
5 notamment colorimétrique du vitrage, se trouve disposée entre le substrat (1) et la couche fonctionnelle (3) au moins une couche intermédiaire (2) présentant dans son épaisseur un gradient d'indice de réfraction décroissant.

2. Vitrage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la variation totale d'indice de réfraction dans l'épaisseur de la couche intermédiaire (2) est
10 d'au moins 0,2, notamment comprise entre 0,25 et 0,80.

3. Vitrage selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'indice de réfraction le moins élevé dans le gradient d'indice de la couche intermédiaire (2) est compris entre 1,45 et 1,60.

4. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce**
15 **que** l'indice de réfraction le plus élevé dans le gradient d'indice de la couche intermédiaire est compris entre 1,7 et 2,35.

5. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'indice de réfraction de la couche intermédiaire (2) varie d'un indice de réfraction proche de celui de la couche fonctionnelle (3) à un indice de
20 réfraction proche de celui du substrat (1).

6. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'épaisseur géométrique de la couche intermédiaire (2) à gradient d'indice est compris entre 40 et 120 nm, notamment entre 50 et 100 nm.

7. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce**
25 **que** le gradient d'indice de réfraction de la couche intermédiaire(2) est obtenu par une variation progressive de sa composition chimique, notamment par mélange d'au moins deux composants à indices de réfraction différents, le taux de composant ou du mélange de composant(s) à indice(s) le(s) plus élevé(s) décroissant graduellement dans l'épaisseur de la couche.

30 8. Vitrage selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le mélange comprend au moins un composant à indice peu élevé à base d'oxyde, oxynitride ou oxycarbure de silicium.

9. Vitrage selon la revendication 7 ou la revendication 8, caractérisé en ce que le mélange comprend au moins un composant à indice élevé, choisi à base d'oxyde d'étain, d'oxyde de titane, d'oxyde de zirconium, d'oxyde d'aluminium, d'oxyde de magnésium, d'oxyde de vanadium, de nitrure de silicium ou d'oxycarbure de silicium.

10. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche fonctionnelle (3) est revêtue d'au moins une couche mince externe (4), d'indice de réfraction compris entre 1,4 et 1,7 et d'épaisseur géométrique comprise entre 70 et 120 nm.

10 11. Vitrage selon la revendication 10, caractérisé en ce que la couche externe (4) est en matériau diélectrique, à base d'au moins un des composés du groupe comprenant l'oxyde, l'oxycarbure ou l'oxynitrure de silicium, l'oxyde d'aluminium, un mélange d'oxyde mixte de silicium et d'aluminium et contenant du fluor.

15 12. Vitrage selon l'une des revendication précédentes, caractérisé en ce que la couche fonctionnelle (3) a un indice de réfraction d'environ 1,8 à 2 et une épaisseur géométrique d'au moins 300 nm, notamment comprise entre 350 et 550 nm.

20 13. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche fonctionnelle (3) est à base d'oxyde(s) métallique(s) dopé(s) appartenant au groupe comprenant l'oxyde d'indium dopé à l'étain ITO, l'oxyde d'étain dopé au fluor $\text{SnO}_2\text{:F}$, l'oxyde de zinc dopé à l'indium ZnO:In , au fluor ZnO:F , à l'aluminium ZnO:Al ou à l'étain ZnO:Sn .

25 14. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente en réflexion côté couches une couleur résiduelle dans les bleus dont la saturation C^* dans le système colorimétrique (L^* , a^* , b^*) est d'au plus égale à 5, une haute transmission lumineuse T_L d'au moins 75%, notamment d'au moins 80 à 85% et une émissivité ε d'au plus 0,18.

30 15. Buse (6) pour la formation par pyrolyse en phase gazeuse d'une couche à gradient d'indice de réfraction, telle que la couche intermédiaire (2) conforme à l'une des revendications précédentes, sur du verre (5) se déplaçant selon un axe tel qu'un ruban de verre dans l'enceinte d'un bain de flottage, la buse s'étendant transversalement à l'axe de défilement du verre, caractérisée

- en ce qu'elle comporte un premier talon amont (8), un second talon amont (9), un bloc profilé central (7) et un talon aval (10), une première fente d'injection (11) de gaz précurseur(s) définie entre les deux talons amont et une seconde d'injection (12) de gaz précurseur(s) de composition différente définie entre le
- 5 talon amont (9) et le bloc profilé central (7), une fente d'évacuation (13) des effluents gazeux définie entre le bloc profilé central (7) et le talon aval (10), l'ensemble des fentes (11, 12, 13) et les faces inférieures des talons et du bloc central guidant les veines de gaz alimentant les fentes d'injection le long du verre dans la zone de dépôt (15) avec un trajet d'écoulement ayant
- 10 approximativement la forme d'un U, la distance l entre les deux fentes d'injection (11, 12) et les configurations relatives du premier talon amont (8), du second talon amont (9) et du bloc central (7) étant choisies afin de provoquer un mélange partiel et progressif entre les deux veines gazeuses dans ladite zone de dépôt (15).
- 15 16. Buse (6) selon la revendication 15, **caractérisée en ce que** la face inférieure du bloc central (7) est surélevée par rapport à la face inférieure du second talon amont (9) elle-même surélevée par rapport à la face inférieure du premier talon amont (8).
- 20 17. Buse (6) selon la revendication 15 ou 16, **caractérisée en ce que** la distance l entre les deux fentes d'injection est d'au plus égale aux $3/4$ de la longueur totale de la zone de dépôt L , et notamment d'environ $1/4$ à $2/3$ de ladite longueur L .
- 25 18. Buse (6) selon l'une des revendications 15 à 17, **caractérisée en ce que** la première fente d'injection (11) est alimentée avec un mélange réactionnel gazeux se décomposant sous forme d'un oxyde d'indice de réfraction donné **et en ce que** la seconde fente d'injection (12) est alimentée avec un mélange réactionnel gazeux se décomposant sous forme d'un oxyde d'indice de réfraction différent du précédent, notamment inférieur.
- 30 19. Buse (6) selon l'une des revendications 15 à 18, **caractérisée en ce que** le second talon amont (8) est configuré de manière à créer un élargissement localisé de la seconde fente d'injection (12) à proximité de la zone de dépôt (15).

20. Buse (6) selon la revendication 19, **caractérisée en ce que** le nez (14) du second talon amont (8) présente un profil à pans coupés ou arrondis, de façon à élargir la fente d'injection (12) dans la zone où elle débouche dans la zone de dépôt (15).

- 5 21. Procédé de mise en oeuvre de la buse (6) selon l'une des revendications 15 à 20, **caractérisé en ce qu'on** alimente la première fente d'injection (11) avec un premier mélange réactionnel gazeux et la seconde fente d'injection (12) avec un second mélange gazeux, de manière à ce que les veines gazeuses issues de ces deux mélanges circulent dans la zone de dépôt
- 10 (15) le long du verre selon un écoulement laminaire, sauf localement à la sortie de la seconde fente d'injection (12) où l'on crée une zone de turbulence destinée à faciliter l'interdiffusion des deux veines gazeuses.

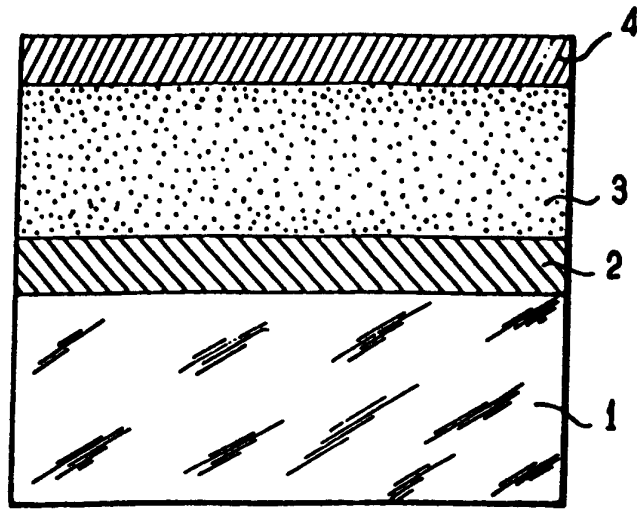


FIG. 1

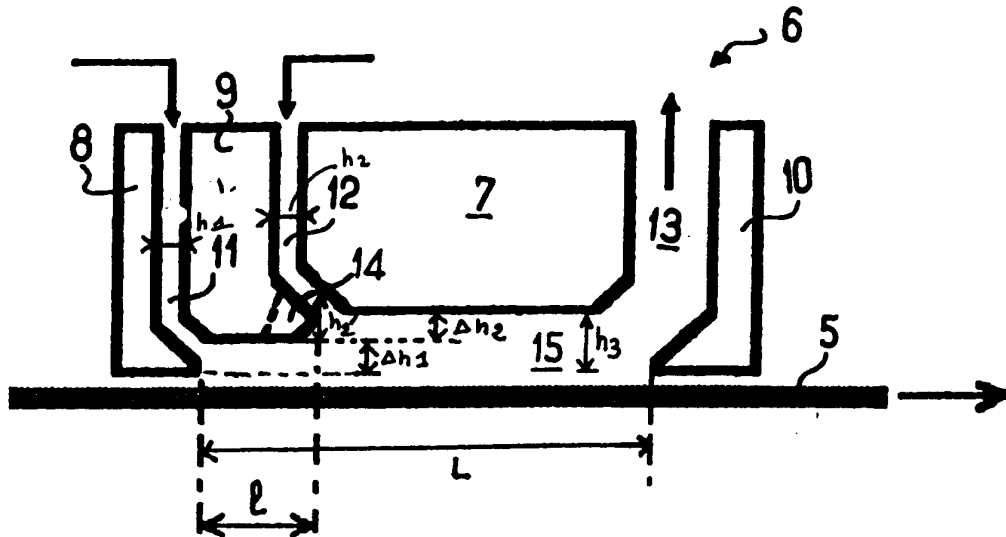


FIG. 2

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	WO-A-85 00555 (R.G. GORDON) * revendications *	1-5,7-9, 11,13
A	US-A-4 187 336 (R.G. GORDON) * tableaux *	1-5,7-9, 11,13
A	EP-A-0 521 602 (FORD MOTOR CO) * revendications; figure *	1-14
A	EP-A-0 365 240 (PILKINGTON PLC) * revendications; figure 1 *	15-20
A	EP-A-0 365 239 (PILKINGTON PLC) * revendications; figure 1 *	21
A	FR-A-2 456 077 (BFG GLASSGROUP) * revendications; figure *	15-21
A	FR-A-2 348 166 (BFG GLSSGROUP) * revendications; figure 3 *	15-21
A	FR-A-2 348 165 (BFG GLASSGROUP) * revendications; figure 2; exemple 2 *	15-21
D,A	WO-A-94 25410 (SAINT GOBAIN VITRAGE) * le document en entier *	1-21
D,A	EP-A-0 573 325 (SAINT-GOBAIN VITRAGE) * le document en entier *	1-21
D,A	EP-A-0 518 755 (SAINT GOBAIN VITRAGE) 16 Décembre 1992 * le document en entier *	1-21
D,A	EP-A-0 499 523 (SAINT GOBAIN VITRAGE) * le document en entier *	1-21
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
30 Avril 1996		Kuehne, H-C
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		