

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1001107A4

NUMERO DE DEPOT : 8700363

Classif. Internat.: C03C

Date de délivrance : 18 Juillet 1989

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

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

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

Vu le procès verbal dressé le 07 Avril 1987 à 11h00
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : GLAVERBEL
chaussée de la Hulpe 166, 1170 Bruxelles(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : VANDENBERGHEN Lucienne, GLAVERBEL S.A., Chaussée de la Hulpe, 166 - 1170 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : VERRE MATE ET PROCEDE POUR LE FABRIQUER.

INVENTEUR(S) : Hecq André, rue Grand Douze Bois 33, 6290 Nalinnes (BE)

Priorité(s) 08.04.86 GB GBA 8608496

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

Bruxelles, le 18 Juillet 1989
PAR DELEGATION SPECIALE :


WILLYTS L.
Directeur.

Verre maté et procédé pour le fabriquer

La présente invention concerne un article en verre transmettant la lumière constitué d'une feuille plane dont une partie de surface au moins est matée par des piqures superficielles. L'invention concerne également un procédé de matage du verre comprenant la formation d'une population de piqures superficielles sur une surface d'un article en verre.

On sait que la lumière est réfléchié à la limite entre deux milieux d'indices de réfraction différents. En supposant que les milieux sont suffisamment épais pour que les phénomènes d'interférence puissent être ignorés, la quantité de lumière incidente normale qui sera réfléchié sera approximativement $[(n_1 - n_2) / (n_1 + n_2)]^2$, où n_1 et n_2 sont respectivement les indices de réfraction des deux milieux. Dans le cas de l'interface verre/air, on peut écrire $n_1 \simeq 1,5$ et $n_2 \simeq 1$, et l'expression indique ainsi qu'environ 4% de la lumière incidente sur tout interface verre/air seront réfléchiés à cet interface, et environ 8% seront réfléchiés sur les deux faces d'une feuille de verre dans l'air.

Cette réflexion est un désavantage pour de nombreuses applications. A titre d'exemple, on peut citer: des verres pour cadrans d'instruments, par exemple des verres de montre; des panneaux de verre recouvrant des éléments d'affichage à diodes émettrices de lumière, et plus particulièrement ceux recouvrant des éléments d'affichage à cristaux liquides; des écrans de tubes cathodiques, par exemple des écrans de télévision et des écrans de moniteurs d'ordinateurs; et des feuilles de verre mises dans des encadrements pour protéger une photographie, une peinture ou un dessin.

Il est bien connu que la quantité de lumière qui est réfléchié par une feuille de verre peut être réduite

2.

en appliquant un revêtement d'une matière ayant un indice de refraction intermédiaire entre ceux de l'air et du verre. En sélectionnant la matière du revêtement de manière qu'elle possède un indice de réfraction qui est la
5 moyenne géométrique des indices de réfraction des deux autres milieux, dans le cas présent du verre et de l'air, la quantité totale de lumière réfléchie aux interfaces air/revêtement et revêtement/verre peut être réduite à environ 2%, et en choisissant l'épaisseur du revêtement
10 pour réaliser l'extinction par interférence de la lumière réfléchie aux deux interfaces, la quantité de lumière réfléchie peut être réduite même davantage. Cependant de tels revêtements sont difficiles à appliquer et coûteux, et les matières ayant l'indice de réfraction requis sont
15 souvent plus tendres que le verre, de sorte qu'elles peuvent facilement être abimées par abrasion. De plus, certaines matières de revêtement sont naturellement colorées, et peuvent être nuisibles à l'efficacité d'autres revêtements requis à d'autres fins.

20 Puisque c'est l'image de la source lumineuse sur le verre qui donne naissance à des problèmes lorsqu'on regarde au travers de verre, il a été proposé de réduire, non pas la quantité totale de lumière qui est réfléchie, mais plutôt la proportion de lumière réfléchie qui est
25 réfléchie spéculairement. A titre d'exemple, il est bien connu d'attaquer la surface du verre de manière à la rendre mate, en y créant une population dense de piqures qui dispersent la lumière réfléchie en surface. Il en résulte qu'une proportion élevée de cette lumière est
30 réfléchie de manière diffuse plutôt que de manière spéculaire. Un exemple de procédé de fabrication d'un tel verre est décrit dans le brevet britannique n° 1151931 appartenant à Glaverbel.

Un tel matage de surface affecte également la
35 lumière transmise par le verre, et une partie de la lumière transmise à travers une telle surface matée sera également diffuse. Ceci peut être un désavantage important si

on désire regarder un objet ou une image disposé à quelque distance derrière la surface du verre, puisque la lumière transmise de manière diffuse rendra la résolution optique de l'objet ou de l'image difficile voire impossible. On
5 notera par exemple que des écrans de télévision, spécialement ceux de grande dimension qui sont disponibles commercialement, peuvent souvent avoir plusieurs centimètres d'épaisseur et tout traitement de matage exécuté sur la face extérieure de l'écran nuira de ce fait à la résolution
10 tion de l'image formée sur la face intérieure, portant un revêtement, de l'écran.

La présente invention est basée sur la découverte qu'en formant des piqures de dimension et de forme appropriées à la surface d'un article en verre, le verre peut
15 être rendu réfléchissant de manière diffuse sans empêcher la résolution optique nette d'un objet ou d'une image à travers le verre, dans le cas où l'objet ou l'image est disposé à une certaine distance derrière la surface du verre. On a trouvé que cette combinaison de propriétés
20 peut être obtenue en formant des piqures d'un profil particulier, en évitant les piqures anguleuses et en veillant que ces piqures soient de très petite superficie. La superficie maximum permise est régie par le degré de résolution exigé, mais est en tout cas beaucoup plus
25 faible que les piqures formées dans du verre maté connu antérieurement.

Selon la présente invention, un article en verre transmettant la lumière constitué d'une feuille plane dont une partie de surface au moins est matée par des piqures
30 superficielles, est caractérisé en ce que cette partie de surface porte une population de piqures superficielles qui se fondent les unes dans les autres ou sont contiguës, et ces piqures ont une superficie si faible et un tel profil que des caractères dactylographiés nettement discernables
35 d'une taille de 10 caractères/pouce restent clairement discernables lorsqu'ils sont regardés à travers une telle surface matée lorsque cette surface est maintenue à une

4.

distance de 10cm des dits caractères.

Les avantages offerts par la présente invention ne dépendent pas du fait que le verre a la forme d'une feuille plane, et dès lors, selon un second aspect de la présente invention, un article en verre transmettant la lumière qui n'est pas une feuille plane et dont une partie de surface au moins est matée par des piqures superficielles, est caractérisé en ce que cette partie de surface porte une population de piqures superficielles qui se fondent les unes dans les autres ou sont contiguës, et ces piqures ont une superficie si faible et un tel profil que des caractères dactylographiés nettement discernables d'une taille de 10 caractères/pouce restent clairement discernables lorsqu'ils sont regardés à travers une surface d'une feuille de verre plat transmettant la lumière, matée de manière identique, lorsque cette surface est maintenue à une distance de 10cm des dits caractères.

Il est extrêmement surprenant qu'une résolution nette de tels caractères dactylographiés soit possible à travers une surface de verre matée disposée à 10cm devant eux. On s'attendrait à ce que la dispersion de la lumière qui se produit en raison de la présence de piqures superficielles dans le verre rende déjà une telle résolution impossible à une distance beaucoup plus petite entre le verre et le caractère. On a testé par exemple du verre maté disponible commercialement, fabriqué selon l'enseignement du brevet britannique 1151931, et on a remarqué que la discernabilité de caractères dactylographiés décroît rapidement lorsque la distance entre le verre et les caractères augmente, et à toute distance supérieure à environ 3cm, les textes dactylographiés de 10 caractères/pouce sont substantiellement illisibles. L'augmentation surprenante et avantageuse de la résolution à travers une surface matée d'un objet en verre selon l'invention est imputable à la petite dimension des piqures superficielles et à leur profil, évitant des piqures qui sont anguleuses. Il en résulte que du verre selon l'invention

peut être destiné à tous les usages auxquels du verre maté connu précédemment convient, excepté évidemment pour les utilisations où un manque de résolution est effectivement souhaité, comme pour certaines fenêtres et cloisons intérieures de bâtiments. Du verre selon la présente invention peut également être utilisé à d'autres fins, par exemple dans des boîtiers d'éléments d'affichage ou comme écrans de télévision, pour lesquels le verre maté connu est inapproprié en raison de l'absence de résolution d'objets situés à une certaine distance de celui-ci.

La forme des piqures a un effet important sur l'obtention de la résolution désirée lorsqu'on regarde un objet à travers le verre. On a déjà indiqué que des piqures anguleuses doivent être évitées, et avantageusement, les parties inférieures, au moins, des piqures ont un profil arrondi. Ceci se distingue de ce qu'on obtiendrait naturellement simplement en attaquant le verre par de l'acide fluorhydrique et en enlevant par lavage les cristaux de fluosilicate formés. Ceci laisserait une population de piqures généralement polyédriques, empreintes des cristaux formés. Nous avons trouvé qu'il est important que les piqures aient un profil arrondi au moins à leurs parties inférieures, de manière à donner un angle de dispersion de lumière diffuse large, à la surface matée du verre.

Dans des formes préférées de réalisation de l'invention, au moins une partie de surface matée est occupée par une population de piqures superficielles qui ont une superficie si faible qu'un disque de 10 μ m de diamètre ne peut y être disposée sans chevaucher au moins deux piqures. Dans les formes préférées de réalisation de l'invention, une telle partie de surface matée est occupée par une population de piqures superficielles qui ont une superficie si faible qu'un disque de 5 μ m de diamètre ne peut y être disposé sans chevaucher au moins deux piqures. En pratique, ces essais sont effectués sur des micrographies, prises par exemple sous un grossissement de 1000

fois. La présence d'une population dense de piqures superficielles ayant une superficie aussi faible est un des facteurs qui ont un effet important sur l'obtention d'une bonne résolution lorsqu'on regarde un objet à travers le verre. Nous avons trouvé que, plus petites sont les piqures, moindre est l'effet de l'augmentation de la distance entre le verre et un objet regardé à travers ce verre sur l'aisance avec laquelle des détails de l'objet peuvent être résolus par un observateur.

10 En présence de piqures ayant une superficie aussi faible, on a remarqué que le verre maté ne peut pas être considéré simplement comme un objet diffractant pour prédire le niveau de diffusion de lumière selon les lois classiques de l'optique géométrique. Pour des piqures très
15 petites, il n'est pas impossible que la diffusion soit régie par l'équation de Rayleigh selon laquelle, pour des objets qui sont petits par rapport à la longueur d'onde de la lumière visible, l'intensité de la lumière dispersée est proportionnelle à l'inverse de la quatrième puissance
20 de la longueur d'onde (λ) de la lumière. Il est cependant plus vraisemblable que l'intensité de la lumière dispersée est proportionnelle à λ^{-n} (équation de Mie) où n est compris entre 0 et 4, et, en fait, pour un diamètre de piqure de $5\mu\text{m}$, il apparaît que $n \approx 1,5$.

25 La profondeur des piqures est également importante. Avantagement, la partie de surface matée est occupée par une population de piqures superficielles dont substantiellement la totalité des piqures a une profondeur comprise entre $0,1\mu\text{m}$ et $1,0\mu\text{m}$. On a trouvé que ceci
30 favorise la résolution à travers le verre sans nuire à sa propriété de réflexion diffuse de la lumière, et est particulièrement avantageux pour les couvertures de verre pour éléments d'affichage à cristaux liquides. Nous avons remarqué que des piqures de telles profondeurs ont peu ou
35 pas d'effet inhibiteur appréciable sur la mobilité des cristaux liquides en contact avec un tel verre. Les piqures plus profondes associées aux techniques de matage

précédemment connues ont, par contre, un effet d'inhibition sur la mobilité des cristaux liquides.

Dans les formes préférées de réalisation de l'invention, la partie de surface matée est occupée par une population de piqures superficielles dont substantiellement la totalité des piqures a une profondeur et une dimension transversale moyenne (dénommée ci-après "diamètre") qui sont telles que la profondeur d'une piqure divisée par son diamètre est au moins 0,01 et, de préférence, se situe entre 0,02 et 0,5 inclus. Ceci est avantageux lorsqu'on veut favoriser la diffusion d'une quantité importante de lumière par la dite portion de surface matée.

Dans des formes de réalisation de l'invention spécialement préférées, l'angle de dispersion de lumière diffuse transmise par une telle partie de surface matée est au moins 10° . Un angle de dispersion large est avantageux car il réduit l'effet visible de la lumière réfléchie par la portion de surface matée et est particulièrement intéressant dans la construction de certains types de cellules photo-voltaïques.

Certaines cellules photo-voltaïques comprennent une feuille de verre sur laquelle sont déposées successivement une couche conductrice transparente, par exemple d'oxyde d'étain dopé, une couche photo-active, par exemple à base de silicium amorphe, et une seconde couche conductrice qui peut être une couche réfléchissante, par exemple d'aluminium. Il est clair que la probabilité que tout photon crée une paire électron-trou à l'intérieur de la couche photo-active augmentera avec la longueur du parcours de la lumière à travers cette couche (ceci explique l'utilisation préférée d'une couche conductrice arrière réfléchissante). Mais l'augmentation de l'épaisseur physique de la couche photo-active augmentera également la probabilité qu'un électron qui vient d'être libéré soit piégé avant d'atteindre l'une ou l'autre des couches conductrices. En outre, afin de recevoir la plus grande

intensité de lumière possible, une telle cellule doit être alignée normalement au rayonnement solaire. En utilisant un verre jouant le rôle d'écran diffusant, la longueur effective du parcours de la lumière diffuse à l'intérieur de la couche photo-active peut être augmentée sans déplacement de cette couche d'une orientation normale au rayonnement solaire et sans augmentation de son épaisseur réelle.

L'utilisation de verre ayant une portion de surface matée de manière à transmettre de la lumière de manière diffuse sous un grand angle de dispersion est considérée comme ayant une grande importance pratique et constitue l'objet d'une demande de brevet déposée par la Demanderesse le même jour intitulée "Verre maté, procédé de fabrication de verre maté, cellule photo-voltaïque comprenant un tel verre, et procédé de fabrication d'une telle cellule" et bénéficiant de la priorité de la demande de brevet britannique n° 8608495 du 8 avril 1986.

Pour différents usages, notamment dans le cas de cellules photo-voltaïques, il est souhaitable qu'une proportion importante de lumière transmise soit transmise de manière diffuse. Dès lors, dans certaines formes préférées de réalisation de l'invention, au moins 30%, et de préférence au moins 40% et au mieux, au moins 50% de la lumière qui est transmise par la partie de surface matée sont transmis de manière diffuse. En variante, ou en plus, il est préféré que 20% au moins, de préférence 30% au moins et de façon optimale 40% au moins, de la lumière incidente sur le verre, à l'endroit où la surface est matée, soit transmise de façon diffuse. Ceci est spécialement avantageux lorsque le verre est incorporé dans une cellule photo-voltaïque telle que décrite, et permet d'obtenir une augmentation du rendement de la conversion jusqu'à 30% et même davantage.

De préférence, au moins 70% de la lumière qui est réfléchiée par la partie de surface matée sont réfléchis de manière diffuse. Ceci est avantageux, car la perceptibi-

lité d'une telle lumière réfléchi est réduite, ce qui améliore la visibilité d'un objet disposé derrière le verre, spécialement lorsque cet objet est éclairé, à travers le verre, par une source lumineuse ponctuelle.

5 Dans des formes spécialement préférées de réalisation de l'invention, les caractères dactylographiés sont clairement discernables lorsqu'ils sont regardés à travers la surface matée lorsque la surface plane en verre est maintenue à une distance de 20cm des dits caractères. Le
10 verre maté qui peut satisfaire à cet essai est très utile pour des vitrines d'exposition dans lesquelles des objets, par exemple des objets d'art et/ou d'intérêt historique, peuvent être disposés à une certaine distance derrière le verre, et dans les formes préférées de réalisation de
15 l'invention, pourvu que les dits caractères soient disposés à une distance de l'oeil d'un lecteur à laquelle ces caractères peuvent être lus clairement, ceux-ci sont clairement discernables à travers la dite partie de surface matée de la feuille de verre plat, quel que soit
20 l'endroit où celle-ci est disposée entre les caractères et l'oeil du lecteur.

Avantageusement, les caractères sont clairement discernables à travers la dite partie de surface matée de la feuille de verre plat lorsque celle-ci est disposé sur
25 la ligne de vision sous un angle supérieur à 45°. Ceci est très utile, parce cela signifie qu'un observateur ne doit pas se placer directement face au verre afin de voir à travers celui-ci. Dans les formes préférées de réalisation de l'invention, le verre présente une isotropie substantielle sur une dite portion de surface matée, de sorte que
30 la résolution à travers cette portion de surface matée est substantiellement indépendante de l'orientation du verre. Ceci marque un net contraste avec le verre maté connu antérieurement, produit commercialement selon l'en-
35 seignement du brevet britannique 1151931.

De préférence, l'article en verre a des faces opposées qui comportent une partie de surface matée. Ceci

rend les réflexions par ces deux faces de l'article en verre moins perceptibles.

Un article en verre peut être maté selon l'invention par un traitement chimique approprié. Le verre peut être exposé à un milieu de traitement chimique de toute manière appropriée. Si on souhaite traiter la totalité de la surface de l'article en verre, il peut être aisé de la traiter par immersion dans un bain de milieu de traitement. Si d'autre part, on désire traiter seulement une partie de la surface en verre, par exemple une seule face d'une feuille de verre, alors le traitement peut être effectué par une technique de pulvérisation, ou par une technique d'immersion après application d'un masque sur la partie de la surface qu'on ne désire pas traiter.

L'invention s'étend à un procédé de matage du verre comprenant la formation d'une population de piqures superficielles sur une partie de surface d'un article en verre, caractérisé en ce que cette surface subit une attaque corrosive au moyen d'une solution d'un sel d'acide fluorhydrique qui forme une population de cristaux contenant du fluor substantiellement contigus, en ce que ces cristaux sont enlevés pour laisser sur une telle surface, une population de piqures superficielles qui se fondent les unes dans les autres ou sont contiguës, et en ce que la surface portant ces piqures est traitée de manière à en enlever une strate superficielle, de sorte que la dite surface reste pourvue d'une population de piqures superficielles qui se chevauchent ou sont contiguës et qui ont une superficie si faible qu'un disque de 10µm de diamètre ne peut y être disposé sans chevaucher au moins deux piqures.

Un tel procédé est spécialement avantageux et approprié pour former un article en verre maté selon l'invention. On a trouvé qu'un traitement par un sel de l'acide fluorhydrique peut facilement former une densité de population de piqures superficielles voulue, occupée par des cristaux contenant du fluor issus de la réaction entre

la solution saline et le verre. Lorsque ces cristaux sont enlevés, le plus facilement par lavage, les piqures sont de forme polyédrique ou angulaire, reflétant la forme des cristaux formés contenant du fluor, et à l'enlèvement
5 ultérieur d'une strate superficielle de la surface portant les piqures, il est très facile de s'assurer que leurs profils soient adoucis.

Dans les formes préférées de réalisation de l'invention, la solution d'un sel d'acide fluorhydrique est
10 une solution aqueuse d'un ou plusieurs sels parmi le bifluorure de potassium, le bifluorure de sodium et le bifluorure d'ammonium. L'emploi d'un tel bifluorure favorise l'attaque chimique du verre de manière telle qu'on obtient, après enlèvement des cristaux de fluosilicate
15 formés, une surface piquée dont la forme convient particulièrement à l'enlèvement ultérieur d'une strate superficielle en laissant une portion de surface matée. L'emploi d'un bifluorure alcalin assure que l'attaque du verre sera substantiellement indépendante de la teneur du verre en
20 métaux alcalins. De préférence, la solution d'un sel d'acide fluorhydrique consiste substantiellement en bifluorure de potassium dans de l'eau.

Avantageusement, la dite solution d'un sel d'acide fluorhydrique est une solution aqueuse contenant le dit
25 sel dans une proportion comprise entre 70 et 200 grammes par litre, et la surface est exposée à une telle solution pendant une période comprise entre 20 secondes et 2 minutes. Ceci favorise la formation d'une multiplicité de petits cristaux contenant du fluor dont l'élimination
30 laisse une population très dense de petites piqures superficielles dans le verre.

L'enlèvement de la dite strate superficielle du verre après la formation des piqures peut être effectué par un traitement de polissage mécanique, mais il convient
35 mieux, et il est en général plus facile d'obtenir un traitement plus uniforme si, ainsi qu'on le préfère, le dit enlèvement d'une strate superficielle s'effectue par

une étape de polissage chimique.

Avantageusement, le dit polissage chimique est effectué en exposant la surface à une solution contenant de l'acide fluorhydrique. Un tel traitement est très simple à mettre en oeuvre pour conférer le profil voulu aux piqures superficielles, donnant au verre une surface matée au travers de laquelle on peut observer une image claire d'un objet disposé à une certaine distance du verre.

Il convient spécialement que le dit polissage chimique soit effectué en exposant la surface pendant une période comprise entre 60 minutes et 20 secondes à une solution comprenant de 1,0% à 20% d'acide fluorhydrique et de 0% à 15% d'acide sulfurique, en volume.

De préférence, le dit enlèvement d'une strate superficielle arrondit le profil des portions inférieures au moins des dites piqures. On a trouvé que ceci favorise la résolution à travers le verre maté.

Dans certaines formes préférées de réalisation de l'invention, la dite étape d'attaque corrosive est précédée d'une étape initiale de lavage à l'acide dans laquelle la surface à mater est lavée au moyen d'une solution acide. Ceci rend une surface vierge et, en conséquence, permet un traitement d'attaque corrosive plus uniforme et l'obtention d'un produit traité plus uniformément.

Il convient spécialement que le lavage initial à l'acide soit effectué de la même manière que le polissage chimique, à savoir en exposant la surface pendant une période comprise entre 60 minutes et 20 secondes à une solution comprenant de 1,0% à 20% d'acide fluorhydrique et de 0% à 15% d'acide sulfurique.

Dans certaines formes préférées de réalisation de l'invention, la dite étape d'attaque corrosive est précédée d'une étape dans laquelle la surface à mater est revêtue d'un film visqueux de matière organique. On a trouvé que ceci a pour effet de réduire la dimension des piqures qui seront formées sur la surface du verre pendant

13.

l'étape d'attaque corrosive, avec pour résultat l'augmentation de la résolution à travers la surface matée. Parmi des composés organiques appropriés, on peut citer: le sucrose, le glucose, la glycérine, le glycol et la poly-
5 vinyl pyrrolidone.

En fait, on a trouvé que l'étape initiale de lavage à l'acide citée ci-dessus tend à former des cristaux plus grands et dès lors des piqures de plus grande dimension pendant l'étape d'attaque corrosive. On a trouvé
10 qu'il est possible de combiner différentes étapes de traitement successives de manière à obtenir un certain contrôle de la dimension des cristaux qui seront formés au cours de l'étape d'attaque corrosive, et on préfère que la dite étape initiale de lavage à l'acide précède une étape
15 de dépôt d'un revêtement organique.

Si on désire améliorer la résistance à la rupture du verre maté, le verre peut être trempé chimiquement après le traitement final d'attaque corrosive sans nuire à ses qualités optiques.

20 Un traitement de désalcalinisation peut être effectué sur le verre après l'attaque corrosive, si on le désire.

Des formes préférées de réalisation de l'invention seront maintenant décrites à titre d'exemple en se
25 référant aux dessins annexés dans lesquels:

Les figures 1 et 2 sont chacune une micrographie électronique d'une feuille de verre qui a été soumise à une partie de traitement selon l'invention,

30 Les figures 3 et 4 sont chacune une micrographie électronique d'une feuille de verre qui a été soumise à un traitement selon l'invention,

La figure 5 est un graphique montrant les courbes de transmission et de réflexion lumineuses du verre traité représenté à la figure 4.

35 EXEMPLE 1

Une feuille de verre étiré sodo-calcique de 1,9mm d'épaisseur est plongée dans un bain d'attaque corrosive

constitué d'une solution aqueuse contenant entre 70 et 150g/l de bifluorure de potassium à la température ambiante (approximativement 20°C) pendant une période d'environ 1 minute. Une couche de cristaux de fluosilicate de potassium se forme sur les surfaces immergées du verre, et ceux-ci sont enlevés par lavage à l'eau. On constate que la surface traitée est peuplée d'une multiplicité de piqures superficielles polyédriques ayant chacune une dimension maximum comprise entre 5µm et 1µm, et une profondeur de l'ordre de 0,4µm. Une micrographie électronique de cette surface à une échelle telle qu'indiquée correspondant à un grossissement d'environ 1000 fois est représentée à la figure 1. Le verre dont la surface est ainsi traitée présente d'excellentes propriétés de diffusion de lumière, mais la résolution à travers le verre d'un objet placé à quelques centimètres derrière lui est impossible. Le facteur de transmission lumineuse totale de la feuille ainsi traitée est environ 88%, et le facteur de transmission diffuse est d'environ 60% de la lumière incidente normale.

Dans la présente description, l'expression "facteur de transmission lumineuse" est le rapport de la lumière transmise sur la lumière incidente selon la méthode ASTM D307 (recueil 1964 des normes ASTM, volume 21). L'expression "diffuse" utilisée pour la transmission lumineuse concerne la proportion de lumière qui, en traversant le verre, est déviée du faisceau incident par dispersion de plus de 2,5°. L'expression "diffuse" utilisée pour la réflexion lumineuse concerne la proportion de lumière qui, par réflexion à l'interface verre/air, est déviée du faisceau réfléchi spéculairement par dispersion de plus de 2,5°.

Afin de modifier la dimension des piqures formées, et d'obtenir une dimension de piqures plus uniforme, l'étape d'attaque corrosive est précédée d'une étape de lavage à l'acide dans laquelle le verre est lavé, avec une solution initiale de lavage à l'acide contenant en volume

15.

1% d'acide fluorhydrique et 6% d'acide sulfurique dans de l'eau, pendant plusieurs minutes à la température ambiante. Après rinçage à l'eau, le verre est soumis au même traitement d'attaque corrosive et ensuite lavé à l'eau.

5 Une micrographie électronique de cette surface à une échelle telle qu'indiquée correspondant à un grossissement d'environ 1000 fois est représentée à la figure 2. Les piqures superficielles résultantes ont une dimension maximum comprise entre $7\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$ et une profondeur

10 jusqu'à $0,8\mu\text{m}$, avec une dispersion de piqures beaucoup plus petites. Le facteur de transmission lumineuse totale de la feuille ainsi traitée augmente jusqu'à environ 93% et la proportion de lumière incidente normale qui est transmise de manière diffuse augmente jusqu'à légèrement

15 plus de 75%. De nouveau, la résolution à travers le verre d'un objet disposé à quelques centimètres derrière lui est impossible.

La feuille de verre lavée à l'acide et attaquée est soumise ensuite à un traitement dans lequel une strate

20 superficielle est enlevée. Ce dernier traitement consiste à immerger la feuille dans un bain de polissage contenant en volume 1% d'acide fluorhydrique et 6% d'acide sulfurique dans de l'eau, pendant une heure à la température ambiante. Une micrographie électronique de cette surface à

25 une échelle telle qu'indiquée correspondant à un grossissement d'environ 1000 fois est représentée à la figure 3. Les piqures superficielles résultantes ont un profil arrondi avec une profondeur jusqu'à $0,8\mu\text{m}$ et une dimension maximum généralement inférieure à $10\mu\text{m}$. Il n'est pas

30 possible de disposer un disque de 10mm ($10\mu\text{m} \times 1000$) sur la figure 3 sans chevaucher au moins deux piqures. Le facteur de transmission lumineuse totale de la feuille ainsi traitée est environ 92% et la proportion de lumière incidente normale qui est transmise de manière diffuse est

35 environ 38,5%. La proportion de lumière incidente normale qui est réfléchie de manière diffuse est supérieure à 90% de la quantité totale de lumière réfléchie. L'angle de

16.

dispersion de la lumière qui est transmise de manière diffuse par la surface attaquée du verre est supérieur à 10° .

On a observé qu'un texte ordinaire dactylographié de 10 caractères/pouce peut aisément être lu à travers le verre maté obtenu, lorsque le texte est maintenu à 60cm de l'oeil, à quelqu'endroit que soit disposé le verre entre l'oeil et le texte, à condition seulement que le verre soit orienté d'un angle supérieur à 10° sur la ligne de vision.

EXEMPLE 2

Une feuille de verre étiré sodocalcique de 1,5mm d'épaisseur est soumise au même traitement initial de lavage à l'acide que dans l'exemple 1. Après ce traitement initial de lavage à l'acide, le verre est rincé et plongé dans un bain contenant de la glycérine et de l'eau pour laisser un film de glycérine sur la surface du verre. Le verre revêtu de glycérine est ensuite plongé dans un bain d'attaque corrosive contenant une solution aqueuse de bifluorure de potassium (70 à 120g/l) à la température ambiante (approximativement 20°C) pendant une période de 30 à 60 secondes. Le verre est enlevé, rincé à l'eau, et ensuite immergé dans un bain de polissage chimique contenant 10% d'acide fluorhydrique et 4% d'acide sulfurique dans de l'eau, pendant 2 minutes à la température ambiante, et ensuite de nouveau rincé. Une micrographie électronique de la surface résultante à une échelle telle qu'indiquée correspondant à un grossissement d'environ 1000 fois est représentée à la figure 4. Celle-ci montre une population dense de piqures superficielles qui ont un profil arrondi avec une dimension maximum inférieure à $5\mu\text{m}$ et une profondeur de l'ordre de $0,4\mu\text{m}$. Il n'est pas possible de disposer un disque de 5mm ($5\mu\text{m} \times 1000$) sur la figure 4 sans chevaucher au moins deux piqures.

Le graphique de la figure 5 montre, sous forme d'un pourcentage de la lumière incidente normale:

en TT, la quantité de lumière totale transmise à

17.

différentes longueurs d'ondes .

en TD, la quantité de lumière diffuse transmise à ces longueurs d'ondes

en RT, la quantité de lumière totale réfléchie à ces longueurs d'ondes, et

en RD, la quantité de lumière diffuse réfléchie à ces longueurs d'ondes.

On notera que la proportion de lumière transmise de manière diffuse décroît avec l'augmentation de la longueur d'onde dans la gamme visible.

La feuille de verre étiré sodo-calcique traitée de la manière décrite dans cet exemple présente les propriétés optiques suivantes, intégrées sur le spectre visible:

| | | | |
|----|---------------------------------|--------|---------------|
| 15 | Facteur de transmission totale | 89,48% | de la lumière |
| | incidente normale | | |
| | Facteur de transmission diffuse | 45,61% | de la lumière |
| | incidente normale | | |
| | | 50,97% | de la lumière |
| 20 | transmise | | |
| | Facteur de réflexion totale | 7,96% | de la lumière |
| | incidente normale | | |
| | Facteur de réflexion diffuse | 7,58% | de la lumière |
| | incidente normale | | |
| 25 | | 95,23% | de la lumière |
| | transmise | | |

On notera que la réflexion totale est très peu différente de celle qui serait attendue pour une feuille non traitée, mais que, tandis qu'avec une feuille non traitée, substantiellement toute la lumière réfléchie serait réfléchie spéculairement, moins de 5% de la lumière réfléchie sont réfléchis spéculairement avec une feuille traitée selon cet exemple. L'angle de dispersion de la lumière qui est transmise de manière diffuse à la surface matée du verre est supérieur à 10°.

On a trouvé qu'un objet disposé à plusieurs mètres derrière le verre peut être observé à travers le

verre substantiellement sans perte de résolution d'image.

EXEMPLE 3

Une feuille de verre étiré sodocalcique de 1,04mm d'épaisseur est soumise aux traitements de lavage initial à l'acide, de recouvrement par de la glycérine et de rinçage, ainsi qu'on l'a décrit dans l'exemple 2, et subit ensuite une attaque corrosive pendant moins d'une minute à la température ambiante dans un bain contenant une solution aqueuse de bifluorure d'ammonium (150 à 200g/l). Le verre est enlevé, rincé à l'eau, et ensuite immergé dans un bain de polissage chimique contenant en volume 10% d'acide fluorhydrique et 5% d'acide sulfurique dans de l'eau, pendant 3 minutes à la température ambiante, et ensuite de nouveau rincé. La structure superficielle de la feuille est très similaire à celle représentée à la figure 4. La feuille ainsi traitée a un facteur de transmission lumineuse totale très élevé, évalué à 93,40%, et un facteur de transmission diffuse de 40,97% de la lumière visible incidente normale. L'angle de dispersion de la lumière qui est transmise de manière diffuse à la surface attaquée du verre est supérieur à 10°.

On a de nouveau trouvé qu'un objet disposé à plusieurs mètres derrière le verre peut être observé à travers le verre substantiellement sans perte de résolution d'image.

En variante de chacun des exemples ci-dessus, l'étape d'attaque corrosive est exécutée au moyen de bifluorure de sodium ou de bifluorure d'ammonium au lieu de bifluorure de potassium. Ceci donne des résultats très similaires.

Dans une autre variante, le verre traité est ensuite trempé chimiquement pour augmenter sa résistance au choc mécanique. Ceci ne fait pas de différence appréciable sur les propriétés optiques du verre.

Un article en verre maté selon l'invention est utile en toutes circonstances où du verre maté connu peut être utilisé, excepté lorsqu'un tel verre maté connu est

utilisé pour empêcher la vision à travers lui. Des exemples d'utilisation d'articles en verre matés selon l'invention sont, entre autres, des écrans anti-reflet pour des encadrements de photos ou des montures de diapositives pour réduire des effets nuisibles, par exemple des effets d'interférence, dus à la réflexion spéculaire à la surface de la feuille. Un tel verre peut également être utilisé dans des cas où du verre maté connu antérieurement serait inapproprié en raison de la distance entre la feuille et un objet qu'elle protégerait. Par exemple, une vitrine d'exposition. D'autres exemples d'utilisation de verre maté selon l'invention sont des écrans de tubes cathodiques, des cadrans d'instruments, y compris des verres de montre, et tels que des écrans pour dispositifs d'affichage à cristaux liquides ou pour dispositifs à diodes luminescentes.

Du verre maté selon l'invention est particulièrement avantageux pour être utilisé dans des cellules photovoltaïques, spécialement celles à silicium amorphe. Dans une telle cellule, une feuille de verre qui a été matée sur une de ses faces ou sur les deux faces peut être revêtue de couches successives d'oxyde d'étain dopé, de silicium amorphe et d'un conducteur réfléchissant tel que de l'aluminium. De la lumière diffuse pénétrant dans la couche de silicium suit un chemin de plus grande longueur, en augmentant ainsi le rendement de la formation de paires électron-trou sans augmenter l'épaisseur de la couche de silicium et donc sans augmenter la probabilité qu'un électron qui vient d'être libéré ne soit piégé avant qu'il puisse migrer vers une couche conductrice. Pour une intensité donnée de lumière incidente, le taux de conversion de la cellule est de cette manière augmenté par rapport à celui d'une cellule comportant du verre non traité.

REVENDEICATIONS

1. Article en verre transmettant la lumière constitué d'une feuille plane dont une partie de surface au moins est matée par des piqures superficielles, caractérisé en ce que cette partie de surface porte une population de piqures superficielles qui se fondent les unes dans les autres ou sont contiguës, et ces piqures ont une superficie si faible et un tel profil que des caractères dactylographiés nettement discernables d'une taille de 10 caractères/pouce restent clairement discernables lorsqu'ils sont regardés à travers une telle surface matée lorsque cette surface est maintenue à une distance de 10cm des dits caractères.

2. Article en verre transmettant la lumière qui n'est pas une feuille plane et dont une partie de surface au moins est matée par des piqures superficielles, caractérisé en ce que cette partie de surface porte une population de piqures superficielles qui se fondent les unes dans les autres ou sont contiguës, et ces piqures ont une superficie si faible et un tel profil que des caractères dactylographiés nettement discernables d'une taille de 10 caractères/pouce restent clairement discernables lorsqu'ils sont regardés à travers une surface d'une feuille de verre plat transmettant la lumière, matée de manière identique, lorsque cette surface est maintenue à une distance de 10cm des dits caractères.

3. Article en verre selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les parties inférieures, au moins, des piqures ont un profil arrondi.

4. Article en verre selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'au moins une telle partie de surface matée est occupée par une population de piqures superficielles qui ont une superficie si faible qu'un disque de 10µm de diamètre ne peut y être disposée sans chevaucher au moins deux piqures.

5. Article en verre selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'une telle partie de surface matée est

occupée par une population de piqures superficielles qui ont une superficie si faible qu'un disque de 5µm de diamètre ne peut y être disposé sans chevaucher au moins deux piqures.

5 6. Article en verre selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'une telle partie de surface matée est occupée par une population de piqures superficielles dont substantiellement la totalité des piqures a une profondeur comprise entre 0,1µm et 1,0µm.

10 7. Article en verre selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'une telle partie de surface matée est occupée par une population de piqures superficielles dont substantiellement la totalité des piqures a une profondeur et une dimension transversale
15 moyenne (dénommée ci-après "diamètre") qui sont telles que la profondeur d'une piqure divisée par son diamètre est au moins 0,01.

 8. Article en verre selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'une telle partie de surface matée est
20 occupée par une population de piqures superficielles dont substantiellement la totalité des piqures a une profondeur et un diamètre qui sont telles que la profondeur d'une piqure divisée par son diamètre est comprise entre 0,02 et 0,5.

25 9. Article en verre selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'angle de dispersion de lumière diffuse transmise par une telle partie de surface matée est au moins 10°.

 10. Article en verre selon l'une des revendica-
30 tions 1 à 9, caractérisé en ce qu'au moins 30% de la lumière qui est transmise par une telle partie de surface matée sont transmis de manière diffuse.

 11. Article en verre selon l'une des revendica-
35 tions 1 à 10, caractérisé en ce qu'au moins 70% de la lumière qui est réfléchi par une telle partie de surface matée sont réfléchis de manière diffuse.

 12. Article en verre selon l'une des revendica-

22.

tions 1 à 11, caractérisé en ce que les dits caractères dactylographiés sont clairement discernables lorsqu'ils sont regardés à travers une telle surface matée lorsque la surface plane en verre est maintenue à une distance de 5 20cm des dits caractères.

13. Article en verre selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que, pourvu que les dits caractères soient disposés à une distance de l'oeil d'un lecteur à laquelle ces caractères peuvent être lus clairement, ceux-ci sont clairement discernables à travers la dite partie de surface matée de la feuille de verre plat, quel que soit l'endroit où celle-ci est disposée entre les caractères et l'oeil du lecteur.

14. Article en verre selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que les caractères sont clairement discernables à travers la dite partie de surface matée de la feuille de verre plat lorsque celle-ci est disposé sur la ligne de vision sous un angle supérieur à 45°.

15. Article en verre selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que des faces opposées comportent une partie de surface matée.

16. Procédé de matage du verre comprenant la formation d'une population de piqures superficielles sur une partie de surface d'un article en verre, caractérisé en ce que cette surface subit une attaque corrosive au moyen d'une solution d'un sel d'acide fluorhydrique qui forme une population de cristaux contenant du fluor substantiellement contigus, en ce que ces cristaux sont enlevés pour laisser sur une telle surface, une population de piqures superficielles qui se fondent les unes dans les autres ou sont contiguës, et en ce que la surface portant ces piqures est traitée de manière à en enlever une strate superficielle, de sorte que la dite surface reste pourvue d'une population de piqures superficielles qui se chevauchent ou sont contiguës et qui ont une superficie si faible qu'un disque de 10µm de diamètre ne peut y être

23.

disposé sans chevaucher au moins deux piqures.

17. Procédé selon la revendication 16, caracté-
risé en ce que la solution d'un sel d'acide fluorhydrique
consiste substantiellement en bifluorure de potassium
5 dans de l'eau.

18. Procédé selon l'une des revendications 16 ou
17, caractérisé en ce que la dite solution d'un sel d'aci-
de fluorhydrique est une solution aqueuse contenant le dit
sel dans une proportion comprise entre 70 et 200 grammes
10 par litre, et en ce que la surface est exposée à une telle
solution pendant une période comprise entre 20 secondes et
2 minutes.

19. Procédé selon l'une des revendications 16 à
18, caractérisé en ce que le dit enlèvement d'une strate
15 superficielle s'effectue par une étape de polissage
chimique.

20. Procédé selon la revendication 19, caracté-
risé en ce que le dit polissage chimique est effectué en
exposant la surface à une solution contenant de l'acide
20 fluorhydrique.

21. Procédé selon la revendication 20, caracté-
risé en ce que le dit polissage chimique est effectué en
exposant la surface pendant une période comprise entre 60
minutes et 20 secondes à une solution comprenant de 1,0% à
25 20% d'acide fluorhydrique et de 0% à 15% d'acide sulfu-
rique, en volume.

22. Procédé selon l'une des revendications 16 à
21, caractérisé en ce que le dit enlèvement d'une strate
superficielle arrondit le profil des portions inférieures
30 au moins des dites piqures.

23. Procédé selon l'une des revendications 16 à
22, caractérisé en ce que la dite étape d'attaque corro-
sive est précédée d'une étape initiale de lavage à l'acide
dans laquelle la surface à mater est lavée au moyen d'une
35 solution acide.

24. Procédé selon l'une des revendications 16 à
23, caractérisé en ce que la dite étape d'attaque corro-

24.

sive est précédée d'une étape dans laquelle la surface à mater est revêtue d'un film visqueux de matière organique.

25. Procédé selon les revendications 23 et 24, caractérisé en ce que la dite étape initiale de lavage à l'acide précède une telle étape de dépôt d'un revêtement organique.

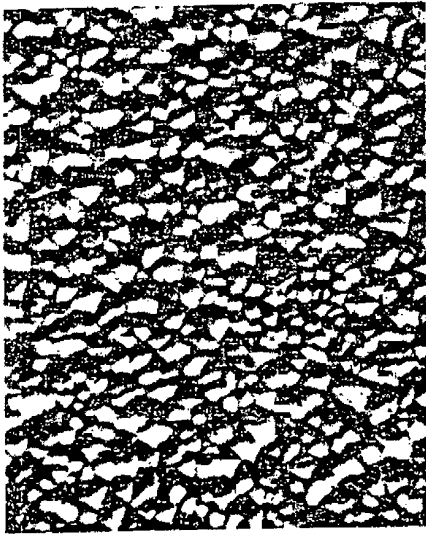


Fig. 1

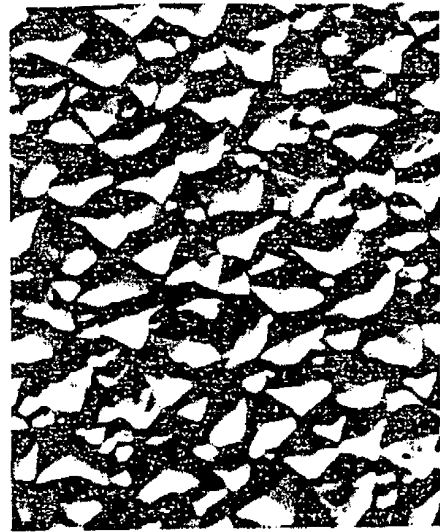


Fig. 2

100 μ m

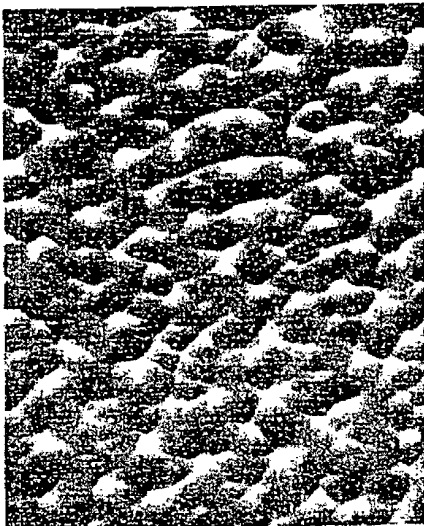


Fig. 3

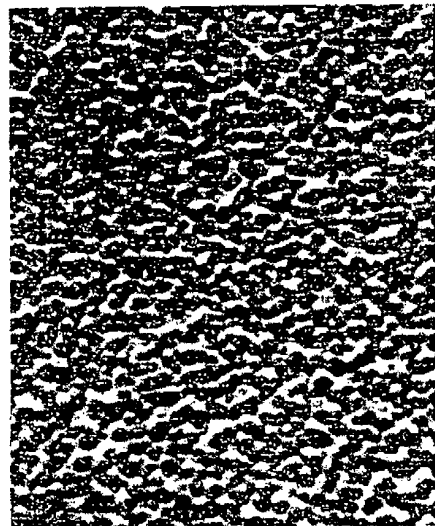
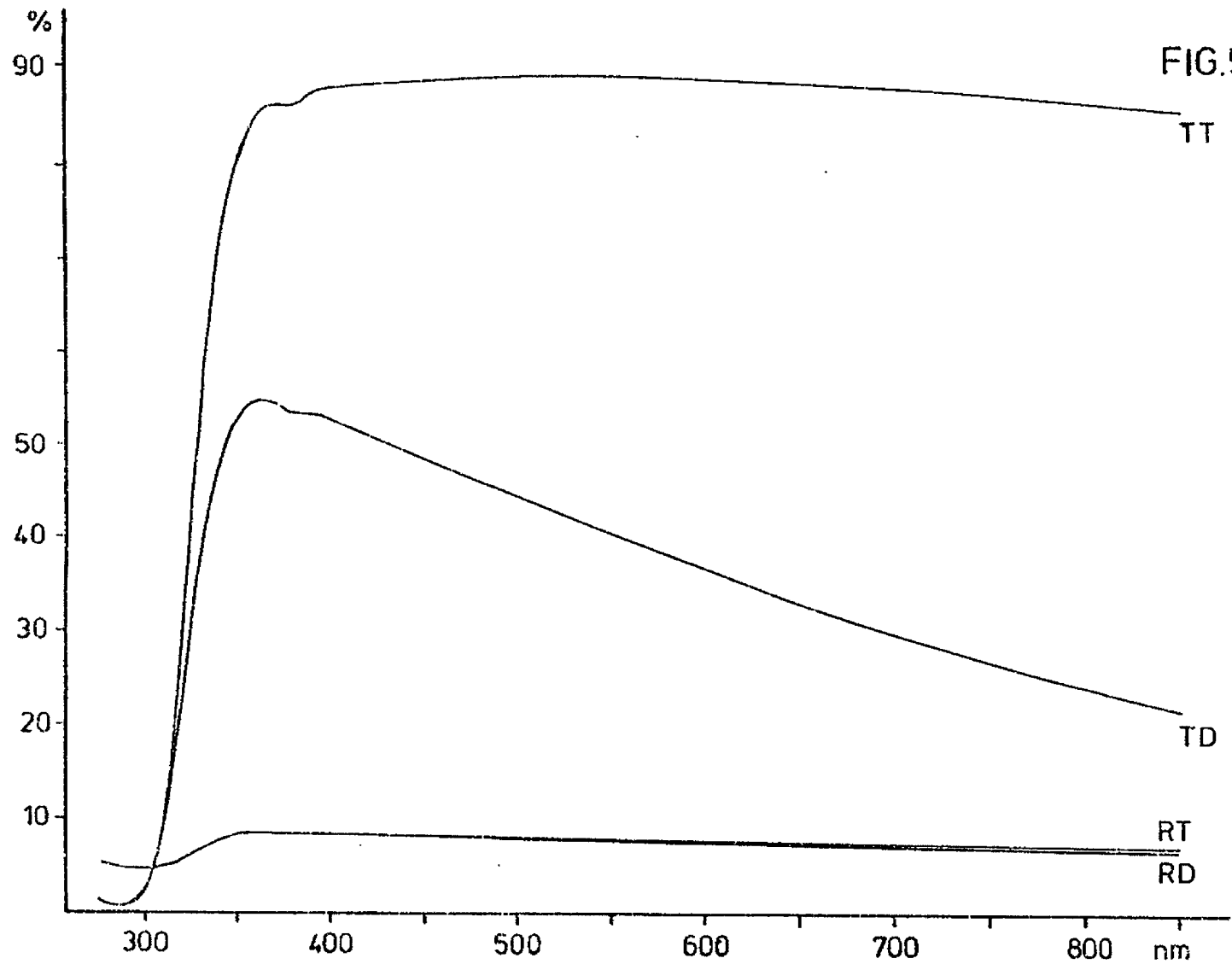


Fig. 4



25

08700363

08700363

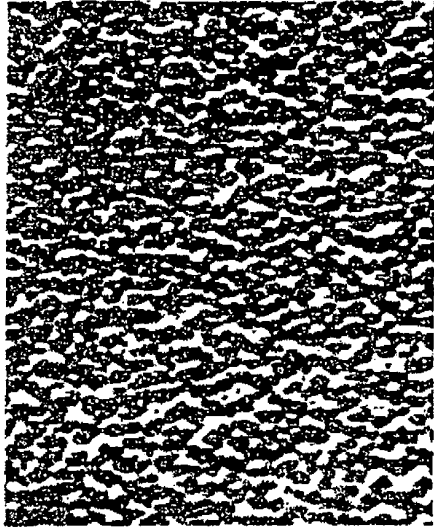
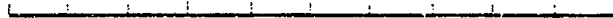


Fig.4

100 μ m





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8700363
BO 200

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|---|---|--|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4) |
| X | FR-A-2 025 818 (N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN) * Page 1, ligne 35 - page 2, ligne 9; page 2, lignes 25-30 * --- | 1-3,6,7 ,9 | C 03 C 15/00 |
| X | FR-A-1 389 509 (PITTSBURGH PLATE GLASS CO.) * Résumé, point C; page 1, lignes 35-47 * | 1,2 | |
| X | FR-E- 89 812 (PITTSBURGH PLATE GLASS CO.) * Page 1, lignes 26-48 * | 1,2 | |
| A | DE-B-1 696 481 (LECHMANN) * Revendication 1 * --- | 1-15 | |
| X | DE-C- 433 028 (PATENT-TREUHAND-GESELLSCHAFT FÜR ELEKTRISCHE GLÜHLAMPEN) * Revendications 1,2; page 1, lignes 17-32; page 2, lignes 11-54 * | 16,19, 22,23 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4) |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 10, no. 194 (C-358)[2250], 8 juillet 1986; & JP-A-61 36 140 (IZUMI GLASS KOGYOSHO K.K.) 20-02-1986 * Résumé * | 16,19, 22 | C 03 C G 02 B H 01 J H 01 L |
| A | US-A-2 955 927 (HISAE OGATA) * En entier * | 16-25 | |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 7, no. 147 (C-173)[1292], 28 juin 1983; & JP-A-58 60 642 (NIHON KOUGAKU KOGYO K.K.) 11-04-1983 ----- | | |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 16-01-1989 | | VAN BOMMEL L. | |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul | | T : théorie ou principe à la base de l'invention | |
| Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie | | E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date | |
| A : arrière-plan technologique | | D : cité dans la demande | |
| O : divulgation non-écrite | | L : cité pour d'autres raisons | |
| P : document intercalaire | | & : membre de la même famille, document correspondant | |

EPO FORM 150 (03.82) (P0448)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8700363
BO 200

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 02/02/89
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|--|---------------------|--------------------------------------|---------------------|
| FR-A- 2025818 | 11-09-70 | NL-A- 6817661 | 12-06-70 |
| | | DE-A- 1960928 | 18-06-70 |
| | | GB-A- 1246193 | 15-09-71 |
| | | US-A- 3647583 | 07-03-72 |
| FR-A- 1389509 | | NL-A- 6602519 | 21-11-66 |
| | | BE-A- 677579 | 09-09-66 |
| | | DE-A- 1596961 | 26-11-70 |
| | | FR-E- 89812 | |
| | | GB-A- 981708 | |
| | | BE-A- 641572 | |
| | | NL-C- 302018 | |
| | | DE-A- 1270235 | |
| | | US-A- 3374130 | |
| | | NL-C- 302162 | |
| | | DE-A, B 1496625 | 11-12-69 |
| | | US-A- 3374141 | |
| | | GB-A- 1042968 | |
| | | GB-A- 1042969 | |
| GB-A- 1091823 | | | |
| CH-A- 302162 | | | |
| BE-A- 642302 | | | |
| FR-E- 89812 | | NL-A- 6602519 | 21-11-66 |
| | | BE-A- 677579 | 09-09-66 |
| | | DE-A- 1596961 | 26-11-70 |
| | | GB-A- 981708 | |
| | | BE-A- 641572 | |
| | | NL-C- 302018 | |
| | | DE-A- 1270235 | |
| | | US-A- 3374130 | |
| | | FR-A- 1389509 | |
| | | NL-C- 302162 | |
| | | DE-A, B 1496625 | 11-12-69 |
| | | US-A- 3374141 | |
| | | GB-A- 1042968 | |
| | | GB-A- 1042969 | |
| GB-A- 1091823 | | | |
| CH-A- 302162 | | | |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8700363
BO 200

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 02/02/89
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| FR-E- 89812 | | BE-A- 642302 | |
| DE-B- 1696481 | 19-03-70 | Aucun | |
| DE-C- 433028 | | NL-C- 33797 GB-A- 228907 FR-A- 602567 BE-A- 228907 DE-A- 602567 DE-A- 228907 NL-C- 228907 | |
| US-A- 2955927 | | Aucun | |