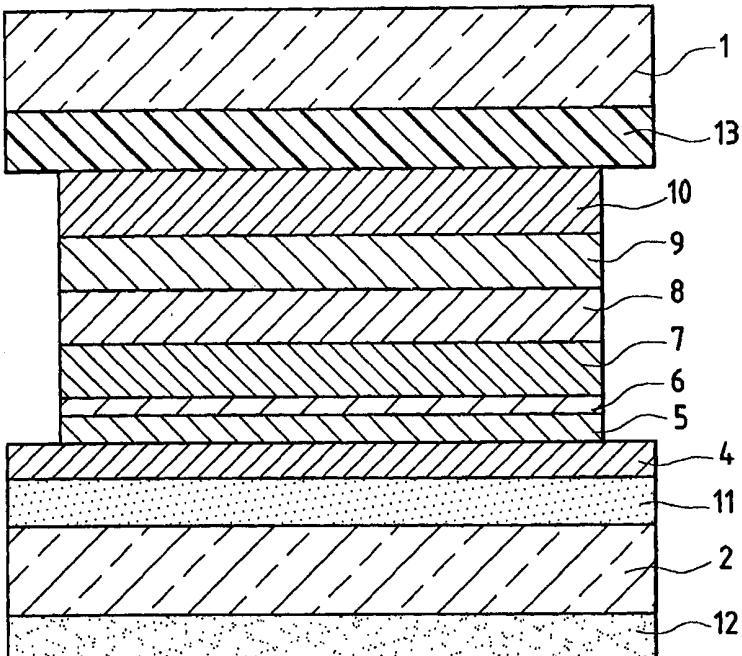




## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : <b>G02F 1/157, 1/1335</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/03290</b> (43) Date de publication internationale: 20 janvier 2000 (20.01.00)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01652</p> <p>(22) Date de dépôt international: 8 juillet 1999 (08.07.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/08808 9 juillet 1998 (09.07.98) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SAINT-GOBAIN VITRAGE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BOIRE, Philippe [FR/FR]; 70 à 72, rue Mademoiselle, F-75015 Paris (FR). FIX, Renaud [FR/FR]; 15, rue Esquerolles, F-75013 Paris (FR). GIRON, Jean-Christophe [FR/FR]; 36, rue Traversière, F-75012 Paris (FR).</p> <p>(74) Mandataires: RENOUS CHAN, Véronique etc.; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: GLAZING WITH OPTICAL AND/OR ENERGETIC PROPERTIES CAPABLE OF BEING ELECTRICALLY CONTROLLED</p> <p>(54) Titre: VITRAGE A PROPRIETES OPTIQUES ET/OU ENERGETIQUES ELECTROCOMMANDABLES</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a glazing incorporating at least an electrically controllable system with variable optical and/or energetic properties, in particular in the form of a system with reversible insertion material(s) of electrochromic type, in the form of an optical or viologen valve system, a system with crystal liquids or cholesteric gels. Said glazing comprises at least means for adjusting the optical appearance provided by said system to said glazing, means including at least a coating with anti-reflection properties in the visible.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention a pour objet un vitrage incorporant au moins un système électrocommandable à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, notamment sous forme d'un système à matériau(x) d'insertion réversible du type système électrochrome, sous forme d'un système à valve optique ou viologène, d'un système à cristaux liquides ou gels cholestériques. Ce vitrage comporte également au moins un moyen pour ajuster l'aspect optique conféré par ledit système audit vitrage, moyen comprenant au moins un revêtement à propriétés anti-réfléchissantes dans le visible.</p>			



**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

## **VITRAGE A PROPRIETES OPTIQUES ET/OU ENERGETIQUES ELECTROCOMMANDABLES**

La présente invention concerne les vitrages à propriétés optiques et/ou énergétiques électrocommandables.

Elle se rapporte ainsi à des vitrages dont certaines caractéristiques peuvent être modifiées sous l'effet d'une alimentation électrique appropriée, tout particulièrement la transmission, l'absorption, la réflexion dans certaines longueurs d'ondes du rayonnement électromagnétique, notamment dans le visible et/ou dans l'infrarouge, ou encore la diffusion lumineuse.

Il existe en effet une demande de plus en plus accrue pour des vitrages dits " intelligents " dont on peut moduler les propriétés.

Ainsi, sur le plan thermique, les vitrages dont on peut moduler la transmission/absorption dans au moins une partie du spectre solaire permettent de contrôler l'apport solaire à l'intérieur des pièces ou habitacles/compartiments quand ils sont montés en vitrages extérieurs de bâtiment ou fenêtres de moyens de transport du type voiture, train, avion, ..., et d'éviter ainsi un échauffement excessif de ceux-ci en cas de fort ensoleillement.

Sur le plan optique, ils permettent un contrôle du degré de vision, ce qui permet d'éviter l'éblouissement quand ils sont montés en vitrages extérieurs en cas de fort ensoleillement. Ils peuvent aussi avoir un effet

de volet particulièrement intéressant, aussi bien en tant que vitrages extérieurs que s'ils sont utilisés en vitrages intérieurs, par exemple pour équiper des cloisons intérieures entre des pièces (bureaux dans un bâtiment), ou pour isoler des compartiments dans des trains ou des avions par exemple.

Beaucoup d'autres applications existent : on peut par exemple utiliser les vitrages à transmission/réflexion lumineuse variable pour faire des rétroviseurs, pouvant s'obscurcir en cas de besoin pour éviter d'éblouir le conducteur de la voiture. On peut aussi les utiliser pour des panneaux de signalisation routiers, pour tout panneau d'affichage, par exemple afin de ne faire apparaître le dessin/le message que par intermittence pour mieux attirer l'attention.

Une application particulièrement intéressante des systèmes à absorption lumineuse variable concerne les écrans de visualisation, notamment tous ceux équipant les télévisions et les matériels informatiques. En effet, ce type de vitrage permet d'améliorer le contraste de l'image, notamment en prenant en compte la luminosité ambiante.

L'intérêt que peuvent susciter de tels vitrages justifie que beaucoup de systèmes aient déjà été étudiés.

Ainsi, des systèmes connus permettant de moduler la transmission ou l'absorption lumineuse de vitrages sont notamment les systèmes dits viologènes, comme ceux décrits dans le brevet US-5 239 406 ou dans le brevet EP-A-0 612 826. Ceux-ci permettent d'obtenir une absorption variable essentiellement dans le domaine du visible.

Dans le même but, il existe également des systèmes dits electrochromes dont on rappelle brièvement le principe de fonctionnement : ceux-ci, de manière connue, comportent une couche d'un matériau électrochrome capable d'insérer réversiblement et simultanément des ions et des électrons et dont les états d'oxydation correspondant aux états insérés et désinsérés sont de coloration distincte, un des états présentant une transmission lumineuse plus élevée

que l'autre. La réaction d'insertion ou de désinsertion est commandée par une alimentation électrique adéquate à l'aide d'un générateur de courant ou d'un générateur de tension. Le matériau électrochrome, usuellement à base d'oxyde de tungstène, doit ainsi être mis au contact d'une source d'électrons telle qu'une couche électroconductrice transparente et d'une source d'ions (des cations) telle qu'un électrolyte conducteur ionique.

Par ailleurs, il est connu que pour assurer au moins une centaine de commutations, il doit être associé à la couche de matériau électrochrome une contre-électrode capable elle aussi d'insérer de façon réversible des cations, symétriquement par rapport à la couche de matériau électrochrome, de sorte que, macroscopiquement, l'électrolyte apparaît comme un simple médium des ions.

La contre-électrode doit être constituée ou d'une couche neutre en coloration, ou du moins transparente ou peu colorée quand la couche électrochrome est à l'état décoloré. L'oxyde de tungstène étant un matériau électrochrome cathodique, c'est-à-dire que son état coloré correspond à l'état le plus réduit, un matériau électrochrome anodique à base d'oxyde de nickel ou d'oxyde d'iridium est généralement utilisé pour la contre-électrode. Il a également été proposé d'utiliser un matériau optiquement neutre dans les états d'oxydation concernés, comme par exemple l'oxyde de cérium ou des matériaux organiques comme les polymères conducteurs électroniques (polyaniline...) ou le bleu de prusse.

On trouvera la description de tels systèmes par exemple dans les brevets européens EP-0 338 876, EP-0 408 427, EP-0 575 207 et EP-0 628 849.

Actuellement, on peut ranger ces systèmes dans deux catégories, selon le type d'électrolyte qu'ils utilisent :

→ soit l'électrolyte se présente sous la forme d'un polymère ou d'un gel, par exemple un polymère à conduction protonique tel que ceux décrits dans les brevets européens EP-0 253 713 et EP-0 670 346, ou un polymère à conduction d'ions lithium tels que ceux décrits dans les brevets EP-0 382 623, EP-0 518 754 ou EP-0 532 408,

→ soit l'électrolyte est une couche minérale, conducteur ionique mais isolant électroniquement, on parle alors de systèmes électrochromes "tout-solide". Pour la description d'un système électrochrome "tout-solides", on pourra se reporter aux demandes de brevets européens EP-97/400702.3 (déposée le 27 mars 1997) et EP-0 831 360.

D'autres systèmes utilisent un peu différemment les matériaux d'insertion réversible d'ions du type électrochrome. Il s'agit par exemple des systèmes dits gazochromes, où le matériau électrochrome est muni d'une couche mince catalytique apte à décomposer l'hydrogène et monté dans un double vitrage côté lame de gaz intercalaire : en envoyant de l'hydrogène dans l'espace intercalaire du double vitrage, l'oxyde de tungstène se colore. Il revient à l'état décoloré en injectant dans l'espace intercalaire de l'oxygène à la place de l'hydrogène.

Ces systèmes à matériau(x) d'insertion réversible sont particulièrement intéressants en ce sens qu'ils permettent de moduler l'absorption dans un domaine de longueurs d'onde plus large que les systèmes viologènes : ils peuvent absorber de manière variable non seulement dans le visible, mais aussi, notamment, dans l'infrarouge, ce qui peut leur conférer un rôle optique et/ou thermique efficace.

Les systèmes viologènes ou électrochromes, déposés ou associés à des substrats transparents constituent des vitrages dont l'absorption et la transmission lumineuse (ainsi que la transmission énergétique) peuvent varier dans des plages données, plages déterminées notamment par le choix des matériaux électrochromes utilisés et/ou par le choix de leurs épaisseurs.

Un autre type de vitrage "intelligent" est constitué par ce qu'on désigne sous le terme de valve optique : il s'agit d'un film comprenant une matrice de polymère généralement réticulé dans laquelle sont dispersées des micro-gouttelettes contenant des particules qui présentent la propriété de se placer selon une direction privilégiée sous l'action d'un champ électrique ou magnétique. En fonction notamment du potentiel appliqué aux bornes des couches conductrices placées de part et d'autre

du film, et de la concentration et de la nature des particules orientables, le film présente des propriétés optiques variables. Ainsi, on connaît du brevet WO-93/09460 une valve optique à base d'un film comprenant une matrice en polyorganosilane réticulable et des particules orientables minérales ou organiques, plus particulièrement des particules absorbant la lumière telles que des particules de polyiodures. Quand le film est mis sous tension, les particules interceptent beaucoup moins la lumière que lorsqu'il est hors tension.

Un vitrage à diffusion lumineuse variable dont le principe de fonctionnement est similaire est également connu sous le terme de vitrage à cristaux liquides. Il est basé sur l'utilisation d'un film placé entre deux couches conductrices et à base d'une matière polymérique dans laquelle sont dispersées des gouttelettes de cristaux liquides, notamment nématiques à anisotropie diélectrique positive. Les cristaux liquides, quand le film est mis sous tension, s'orientent selon un axe privilégié, ce qui autorise la vision. Hors tension, en l'absence d'alignement des cristaux, le film devient diffusant et empêche la vision. Des exemples de tels films sont décrits notamment dans les brevets européen EP-0 238 164, et américains US-4 435 047, US-4 806 922, US-4 732 456. Ce type de film, une fois feuilleté et incorporé entre deux substrats en verre, est commercialisé par la société SAINT-GOBAIN VITRAGE sous le dénomination commerciale « Priva-lite ». On peut en fait utiliser tous les dispositifs à cristaux liquides connus sous les termes de « NCAP » (Nematic Curvilinearly Aligned Phases) ou « PDLC » (Polymer Dispersed Liquid Cristal) ou CLC (Cholesteric Liquid Cristal). Ceux-ci peuvent en outre contenir des colorants dichroïques, notamment en solution dans les gouttelettes de cristaux liquides. On peut alors conjointement moduler la diffusion lumineuse et l'absorption lumineuse des systèmes.

On peut également utiliser, par exemple, les gels à base de cristaux liquides cholestériques contenant une faible quantité de polymère réticulé, comme ceux décrits dans le brevet WO-92/19695.

Tous ces différents systèmes/vitrages présentent cependant des limites qui leur sont intrinsèques, limites qui concernent notamment leur aspect optique.

Ainsi, dans le cas d'un vitrage de type électrochrome, on peut moduler la plage des valeurs de transmission lumineuse ( $T_L$ ) accessibles en ajustant par exemple l'épaisseur de la couche (ou des couches) à base de matériau d'insertion réversible. Cependant, pour un système donné, on ne peut que dans une certaine mesure déplacer la gamme de  $T_L$  vers des valeurs plus basses ou plus hautes, et on ne peut pas facilement l'élargir. En outre, le choix du matériau d'insertion réversible va conditionner l'aspect colorimétrique en transmission et en réflexion du vitrage.

L'invention a alors pour objet de pallier ces inconvénients, en proposant notamment de nouveaux vitrages électrocommandables à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, dont on puisse davantage moduler l'aspect optique.

L'invention a pour objet un vitrage incorporant au moins un système électrocommandable à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, du type système à transmission/absorption lumineuse et/ou énergétique variable et/ou à diffusion lumineuse variable. Ce vitrage comporte en outre au moins un moyen d'ajustement de l'aspect optique conféré par le système électrocommandable au vitrage. Ce moyen se présente avantageusement sous la forme d'au moins un revêtement à propriétés anti-réfléchissantes dans le visible ou dans l'infrarouge proche.

Pour plus de simplicité, on désignera par la suite ce revêtement sous le terme de "revêtement anti-reflets" et le système électrocommandable sous le terme de "système fonctionnel".

Combiner au système fonctionnel un revêtement anti-reflets dont on peut ajuster précisément les caractéristiques permet effectivement de modifier les performances optiques ou thermiques du vitrage. Ainsi, le revêtement anti-reflets peut influer sur la plage de transmissions lumineuses ou solaires que le vitrage peut avoir avec une alimentation électrique adhoc : il peut notamment décaler de façon contrôlée cette

plage vers des valeurs de  $T_L$  ou de  $T_E$  (transmission énergétique) plus hautes. Concrètement, cela signifie que pour un système fonctionnel donné, l'ajout du revêtement anti-reflets va pouvoir modifier sa plage de  $T_L$  ou de  $T_E$  en fonction de l'application visée, sans avoir à modifier le système fonctionnel lui-même. Sur le plan de la fabrication des vitrages, cela permet une production beaucoup plus souple et rationnelle que si l'on avait à fabriquer autant de systèmes fonctionnels différents que d'applications envisagées.

En effet, pour certaines applications, on vise un effet fortement colorant/absorbant à l'état sous tension, en s'accommodant d'une certaine coloration résiduelle à l'état hors tension (par exemple si l'on veut tendre vers un vitrage à effet de volet à l'état coloré).

Au contraire, pour d'autres applications, il sera nécessaire que le vitrage ait, à l'état hors tension, peu ou même aucune coloration résiduelle. Cela peut être le cas, par exemple, des systèmes fonctionnels pour écrans de visualisation. Et il est beaucoup plus simple de ne garder qu'un nombre aussi restreint que possible de systèmes fonctionnels "standards", et de les adapter grâce au revêtement anti-reflets adhoc, revêtement généralement de fabrication beaucoup moins complexe que les systèmes fonctionnels.

Le revêtement anti-reflet peut également permettre d'élargir la gamme de  $T_L$  ou de  $T_E$  accessibles. C'est un avantage très important quelle que soit l'application visée, avantage notamment essentiel quand on utilise le vitrage pour renforcer le contraste d'écrans de visualisation. Cela est tout particulièrement vrai avec des nouvelles télévisions ayant recours à la technologie du plasma, à écrans plats, dits également émissifs, qui tendent à avoir une luminosité plus faible que les télévisions standards à tube cathodique.

Un mode de réalisation avantageux du revêtement anti-reflets consiste à le déposer sur au moins une des faces extérieures du vitrage, c'est-à-dire les faces exposées directement à l'atmosphère ambiante du vitrage. Ces deux faces peuvent être traitées, ou, dans le cas du vitrage

d'écran de visualisation seulement, la face tournée vers l'extérieur de l'appareil. De façon connue, ce revêtement peut comporter un empilement de couches minces d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, et qui, par effet interférentiel, va tendre à abaisser la réflexion lumineuse du vitrage au profit d'une augmentation de sa transmission lumineuse. Des exemples d'empilements anti-reflets sont par exemple connus des brevets EP-0 728 712, EP-0 712 815, EP-0 791 562.

Ces couches sont généralement en matériau diélectrique du type oxyde ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour les couches à bas indice inférieur à 1,7,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pour les couches à indice plus élevé d'au moins 1,9), ou encore de type fluorure ( $\text{MgF}_2$  en tant que couche à bas indice) ou en de type nitrule comme  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou des dérivés de silicium du type  $\text{SiO}_x\text{N}_z$ ,  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ .

Cependant, on peut aussi conférer au revêtement anti-reflets une fonction anti-statique, en incorporant dans le revêtement en tant que couche à bas ou haut indice une couche en un matériau au moins légèrement conducteur sur le plan électrique. On peut notamment choisir une couche d'oxyde métallique dopé comme  $\text{SnO}_2:\text{F}$  ou ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain) qui sont d'indice d'au moins 1,9 à 2,0 ou une couche en polymère conducteur.

Le revêtement anti-reflets peut également n'être constitué que d'une seule couche présentant un gradient d'indice de réfraction dans son épaisseur, par exemple obtenue par une technique de dépôt de type pyrolyse. Cette technique de dépôt à chaud permet l'obtention de couches particulièrement durables sur le plan mécanique, ce qui peut être très important selon l'application envisagée du système, notamment pour que le revêtement résiste au toucher, aux nettoyages répétitifs, ... Cette couche à gradient d'indice a en fait une composition chimique qui varie dans son épaisseur, par exemple du type  $\text{SiOC}$  ou  $\text{SiON}$  se rapprochant progressivement d'une composition de type  $\text{SiO}_2$ .

Le vitrage selon l'invention peut également comporter un moyen pour ajuster l'aspect optique conféré par le système fonctionnel audit vitrage, comprenant au moins un revêtement atténuant/modifiant la couleur en réflexion du vitrage (cumulativement ou alternativement au revêtement anti-reflets précédent). En effet, dans certaines applications, par exemple dans le cas de vitrages pour écrans de visualisation en tous genres, il est préférable que la couleur en réflexion du vitrage soit la plus neutre possible, notamment de manière à ce qu'à l'état complètement décoloré le vitrage ne paraisse pas teinté du tout, et qu'il soit d'une teinte modifiant le moins possible la couleur de l'image apparaissant à l'écran. Le revêtement anti-reflets permettant d'abaisser globalement l'intensité de réflexion lumineuse du vitrage, cet autre revêtement va donc compléter son rôle optique en permettant d'atténuer sa coloration en réflexion, pratiquement en abaissant les valeurs de saturation C\* en réflexion dans le système de colorimétrie (L, a\*, b\*) des vitrages.

Ce revêtement est avantageusement au contact du système fonctionnel, sous forme d'une couche mince au moins d'indice de réfraction intermédiaire entre ceux des matériaux avec qui elle se trouve en contact sur chacune de ses faces. Il peut notamment s'agir d'une couche mince d'indice de réfraction compris entre 1,6 et 1,9, notamment à base d'oxyde d'aluminium  $Al_2O_3$ , d'oxynitrule d'aluminium AlN ou d'Yttrium  $Y_2O_3$ , d'oxynitrule et/ou d'oxycarbure de silicium SiOC, SiON, ou d'un mélange d'au moins deux de ces matériaux, qui peuvent être déposés par des technologies utilisant le vide, du type pulvérisation cathodique, ou par des technologies du type pyrolyse, ces dernières étant tout particulièrement indiquées pour déposer des couches de dérivés de silicium.

Ce revêtement peut comporter non pas une couche, mais plusieurs, notamment être sous forme d'au moins deux couches superposées dont l'indice moyen est par exemple entre 1,6 et 1,9, par exemple un empilement  $SnO_2/SiO_2$  ou  $SnO_2/SiO_2/SnO_2$ .

Ce revêtement peut aussi être une couche présentant un gradient d'indice dans son épaisseur, de façon à optimiser son ajustement par rapport aux indices des matériaux qui l'entourent. L'obtention d'une telle couche à gradient par une technique de pyrolyse en phase vapeur (appelée aussi CVD pour « Chemical Vapor Deposition ») est par exemple décrite dans le brevet WO-97/03029 (auquel on pourra également se reporter pour la couche à gradient du revêtement anti-reflets précédent).

Le vitrage selon l'invention peut également comporter un revêtement de primage/d'accrochage du système fonctionnel vis-à-vis de son substrat porteur, ce qui peut s'avérer particulièrement avantageux si le substrat est de nature polymère/plastique et non minéral du type verre. Le revêtement peut comporter une fine couche métallique, une couche de dérivé de silicium du type  $\text{SiO}_2$  ou en oxyde métallique approprié du type  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il peut aussi s'agir d'un vernis d'accrochage. Avantageusement, on peut également faire jouer à ce revêtement d'accrochage un rôle d'atténuation de la coloration du vitrage en réflexion, comme le revêtement spécifique évoqué plus haut, notamment s'il a un indice de réfraction en adéquation avec celui du substrat plastique et celui de la couche du système fonctionnel avec qui il est en contact.

Le vitrage selon l'invention peut également comporter un revêtement hydrophile à propriétés anti-buée, ou hydrophobe à propriétés anti-pluie, sur au moins une de ses faces extérieures. Comme revêtement hydrophobe adapté, on peut se reporter par exemple aux brevets EP-799 873 ou EP-692 463. Il peut s'agir notamment d'au moins une couche constituée à partir d'une composition comportant au moins un alkoxysilane fluoré dont les fonctions alkoxy sont directement liées à l'atome de silicium, un système de solvant(s) aqueux et au moins un catalyseur choisi parmi un acide et/ou une base de Brönsted. Le revêtement peut aussi comporter une couche de primage facilitant l'adhérence de la couche hydrophobe au verre, par exemple à base de silanes.

Le vitrage selon l'invention peut également comporter un revêtement à propriétés photocatalytiques lui conférant des propriétés anti-salissures, notamment sur au moins une de ses faces extérieures. Il peut notamment s'agir de revêtement comprenant des matériaux semi-conducteurs, du type oxyde ou sulfure cristallisé, présentant ce type de propriétés, notamment des oxydes cristallisés du type ZnO, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> et plus particulièrement de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase. Ce type de revêtement et leurs différents modes d'obtention sont notamment décrits dans les brevets WO-97/10186 et WO-97/10185. Ces revêtements permettent de dégrader les salissures de nature organique. Ils peuvent en outre être hydrophiles, et ainsi faciliter l'évacuation des salissures minérales également.

Le vitrage selon l'invention peut également comporter au moins un revêtement à propriétés de blindage électromagnétique, notamment à propriétés d'écran vis-à-vis des rayonnements émis par des écrans émissifs du type écran plasma. Ce type de revêtement comporte par exemple au moins une couche mince essentiellement métallique, ou d'oxyde métallique conducteur, et/ou un ou plusieurs réseaux superposés de fils conducteurs métalliques et/ou une grille métallique.

Le système fonctionnel du vitrage se présente, comme on l'a vu précédemment, généralement sous forme d'une superposition de couches fonctionnelles disposées entre deux substrats porteurs/protecteurs pouvant être rigides, semi-rigides ou souples. Il peut avantageusement utiliser comme substrat porteur au moins un des substrats rigides constitutifs du vitrage et/ou au moins un substrat porteur souple que l'on peut associer par feuillement à un des substrats rigides constitutifs du vitrage. On peut également disposer le système fonctionnel sur un substrat approprié, puis simplement le protéger/l'encapsuler par un revêtement protecteur étanche en lui assurant une certaine protection mécanique. Il peut s'agir d'une couche minérale du type SiO<sub>2</sub> ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Il peut aussi s'agir d'un matériau plutôt de type polymère(s), notamment sous forme d'un vernis (époxy, polyparaxylylène), ou d'une laque

(polyuréthane, polyacrylique). Il peut s'agir, de préférence, d'une monocouche de polymère déposée sous vide.

L'invention a également pour objet l'utilisation des vitrages précédemment décrits en tant que vitrages pour le bâtiment, notamment en tant que vitrages extérieurs, vitrages de cloisons intérieures ou portes vitrées (par exemple des vitrages de toiture du type vélux), et en tant que vitrages équipant des moyens de transport, notamment des vitrages automobiles (toits-autos, vitres latérales avant et arrière), des vitrages ferroviaires ou des vitrages d'avion, notamment en tant que pare-brise, bandeaux anti-solaires de pare-brise ou hublots. Ces vitrages sont aussi indiqués pour équiper des écrans de visualisation pour renforcer le contraste des images, notamment des écrans de télévision ou d'ordinateur. Ces vitrages peuvent également être utilisés en tant que protection de panneaux solaires (satellites), pour des objectifs d'appareil photographique, pour des lunettes de pilote d'avion, des lunettes de soleil ou ophtalmiques, ou encore en tant que vitrages aptes à protéger de la chaleur ou de la lumière violente des objets/végétaux qui y sont sensibles, par exemple pour équiper des serres ou des vitrines.

Comme évoqué plus haut, l'invention s'applique ainsi à différents types de vitrages électrochimiquement commandables. Il peut s'agir, comme on l'a vu, de vitrages à transmission/absorption lumineuse variable, notamment à système viologène ou électrochrome, notamment du type de ceux décrits dans les brevets précités EP-0 338 876, EP-0 408 427, EP-0 575 203, EP-0 628 849. Il se présente de préférence sous la forme d'un empilement de couches fonctionnelles comprenant successivement une couche électroconductrice de préférence transparente, une couche électrochrome dite cathodique susceptible d'insérer réversiblement des cations tels que  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ag^+$ , une couche d'électrolyte, éventuellement une contre-électrode sous la forme d'une seconde couche électrochrome dite anodique également susceptible d'insérer réversiblement des cations et enfin une seconde couche électroconductrice.

En ce qui concerne la nature des couches électroconductrices du dispositif, il y a deux variantes possibles : on peut avoir recours à des matériaux à base d'oxydes métalliques dopés tels que de l'oxyde d'étain dopé au fluor  $\text{SnO}_2:\text{F}$  ou l'oxyde d'indium dopé à l'étain ITO. On peut aussi utiliser des couches de métaux ou en alliages métalliques, par exemple à partir d'or Au, d'argent Ag ou d'aluminium Al. Le dispositif possédant généralement deux couches électroconductrices, elles peuvent être soit toutes les deux métalliques, soit toutes les deux à base d'oxydes dopés, soit l'une à base de métaux et l'autre à base d'oxydes dopés. On peut également superposer plusieurs couches électroconductrices de natures différentes, par exemple une couche d'oxydes dopés associée à au moins une couche métallique dans un empilement du type ITO/Ag ou Au/ITO par exemple.

Ces couches (ou au moins l'une d'entre elles) peuvent aussi être en polymère(s) conducteur(s).

Pour constituer la couche de matériau électrochrome cathodique, on peut choisir un matériau ou un mélange de matériaux choisi dans le groupe comprenant l'oxyde de tungstène  $\text{WO}_3$ , l'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$ , l'oxyde de vanadium  $\text{V}_2\text{O}_5$ , l'oxyde de niobium  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , un matériau « cermet » (association de matériau métallique et céramique, notamment sous la forme de particules métalliques dans une matrice céramique) tel que  $\text{WO}_3/\text{Au}$  ou  $\text{WO}_3/\text{Ag}$ , un mélange d'oxydes de tungstène et de rhénium  $\text{WO}_3/\text{ReO}_3$ . Ces matériaux conviennent notamment en cas d'insertion réversible d'ions lithium. Dans le cas où le dispositif fonctionne par insertion réversible de protons, on peut utiliser les mêmes matériaux, mais hydratés cette fois.

Pour constituer la couche de matériau électrochrome anodique, on peut choisir un matériau qui répond à la formule  $\text{M}_x\text{A}_y\text{U}_z$ , avec M un métal de transition, A l'ion utilisé pour l'insertion réversible, par exemple un alcalin ou un proton, et U un chalcogène tel que l'oxygène ou le soufre.

Il peut s'agir, notamment dans le cas d'une insertion d'ions protons  $\text{H}^+$ , d'un composé ou d'un mélange de composés appartenant au groupe

comprenant  $\text{LiNiO}_x$ ,  $\text{IrO}_x\text{H}_y$ ,  $\text{IrO}_x\text{H}_y\text{N}_z$ ,  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{NiO}_x\text{H}_y\text{N}_z$ ,  $\text{RhO}_x$ ,  $\text{CoO}_x$ ,  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{RuO}_x$ . Dans le cas d'une insertion réversible d'ions lithium  $\text{Li}^+$ , on choisit plutôt un composé ou un mélange de composés appartenant au groupe comprenant  $\text{LiNiO}_x$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{S}_n\text{O}_y$ ,  $\text{IrO}_x$ ,  $\text{Li}_x\text{IrO}_y$ ,  $\text{Li}_x\text{S}_n\text{O}_y$ ,  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{CeO}_x$ ,  $\text{TiO}_x$ ,  $\text{CeO}_x\text{-TiO}_x$ ,  $\text{RhO}_x$ ,  $\text{CoO}_x$ ,  $\text{CrO}_x$ ,  $\text{MnO}_x$ .

En ce qui concerne le choix du matériau électrolyte, il y en a en fait de deux types comme cela a été évoqué précédemment.

Il peut s'agir d'une couche de liquide aqueux, tel que de l'eau additionnée d'acide sulfurique ou phosphorique dans le cas d'une insertion réversible de protons, d'une couche de liquide anhydre tel que du carbonate de propylène contenant un sel de lithium dans le cas d'une insertion réversible d'ions lithium. Il peut aussi s'agir d'une couche de gel ou de polymère, notamment des polymères conducteurs protoniques du type solution solide de polyoxyéthylène et d'acide phosphorique  $\text{POE-H}_3\text{PO}_4$ .

Mais il peut aussi s'agir d'un électrolyte sous la forme d'un matériau solide, notamment à base d'oxyde métallique. Selon une variante de l'invention, le système est choisi tel qu'il ne contient que des couches en matériaux solides. Dans le contexte de l'invention, on entend par « matériau solide » tout matériau ayant la tenue mécanique d'un solide, en particulier tout matériau essentiellement minéral ou organique ou tout matériau hybride, c'est-à-dire partiellement minéral et partiellement organique, comme les matériaux que l'on peut obtenir par dépôt sol-gel à partir de précurseurs organo-minéraux. On a alors une configuration de système dit « tout-solide » qui présente un avantage en termes de facilité de fabrication. En effet, quand le système contient un électrolyte sous forme de polymère qui n'a pas la tenue mécanique d'un solide, par exemple, cela constraint à fabriquer en fait, en parallèle, deux « demi-cellules » constituées chacune d'un substrat porteur revêtu d'une première couche électroconductrice puis d'une seconde couche électrochimiquement active, ces deux demi-cellules étant ensuite assemblées en insérant entre elles l'électrolyte. Avec une configuration

« tout-solide », la fabrication est simplifiée, puisque l'on peut déposer l'ensemble des couches du système, l'une après l'autre, sur un unique substrat porteur. On allège ainsi l'ensemble des opérations de fabrication du vitrage puisqu'il n'y a plus qu'un seul substrat destiné à recevoir des couches au lieu de deux.

En outre, que l'électrolyte soit « solide » ou non, il peut comprendre une couche en un matériau conducteur ionique susceptible d'insérer de manière réversible les ions mais dont le degré d'oxydation est maintenu essentiellement constant. Il peut s'agir notamment d'un matériau à propriétés electrochromes, comme décrit dans le brevet EP-97/400702.3 précité.

Le système fonctionnel de l'élément selon l'invention peut donc se trouver disposé soit entre deux substrats, soit sur un seul substrat, plus particulièrement dans le cas d'un système « tout-solides ». Les substrats porteurs rigides sont de préférence en verre, en polymère acrylique, en polycarbonate ou en certains polyuréthanes. Les substrats porteurs peuvent aussi être souples, flexibles et destinés à être feuillettés à des substrats rigides, il peut s'agir de polycarbonate souple, de polyéthylène téréphthalate (PET)... Le feuillettage peut être réalisé avec des feuilles de polymère intercalaires de type thermoplastique tel que le polyvinylbutyral (PVB), l'éthylènevinylacétate (EVA) ou certains polyuréthanes. Sans opérer de feuillettage, on peut aussi munir le système d'un vernis ou film protecteur, comme évoqué plus haut.

Ces vitrages peuvent ainsi présenter une structure « monolithique », c'est-à-dire avec un seul substrat rigide, ou une pluralité de substrats rigides, avoir une structure feuillettée et/ou de vitrage multiple, ou encore une structure dite de vitrage asymétrique à couche plastique extérieure, notamment à base de polyuréthane, structure notamment décrite dans les brevets EP-191 666, EP-190 953, EP-241 337, EP-344 045, EP-402 212, EP-430 769 et EP-676 757.

A titre d'exemple, les vitrages selon l'invention peuvent ainsi présenter une structure, une séquence du type :

Revêtement anti-reflets/verre 1/revêtement atténuant ou modifiant la couleur en réflexion/système fonctionnel/feuille de polymère intercalaire du type PU/verre 2

Ce système peut encore être associé à un autre verre pour constituer un double vitrage. Entre le verre 1 et le revêtement atténuant la couleur en réflexion, on peut aussi prévoir une feuille de polymère intercalaire du type PU et un autre verre : on peut ainsi apposer une structure (revêtement anti-reflets/verre 1) à une structure (système fonctionnel / revêtement atténuant la couleur/verre) feuillettées par une feuille de polymère.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent de la description faite ci-après de différents modes de réalisation non limitatifs, en référence au dessin annexé qui représente :

**figure 1** : un vitrage électrochrome à structure feuillettée en coupe,

Cette figure est extrêmement schématique et ne respecte pas les proportions entre les différents éléments représentés, ceci afin d'en faciliter la lecture. Ne sont pas représentées, notamment, toutes les connexions électriques qui sont connues en soi.

Les substrats rigides utilisés pour tous les exemples suivants sont des substrats en verre silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur. (leur épaisseur peut en fait être choisie notamment dans la gamme des 0,7 à 6 mm).

Ce sont des substrats dits en verre « clair » commercialisés par SAINT-GOBAIN VITRAGE sous la dénomination Planilux.

#### **EXAMPLE 1**

La figure 1 représente un vitrage électrochrome à structure feuillettée à deux verres, dans une configuration adaptée par exemple à une utilisation en tant qu'écran de visualisation d'une télévision, à écran plat : sont représentés deux verres clairs 1, un système fonctionnel électrochrome 3 de type « tout-solide » constitué de l'empilement de couches fonctionnelles suivant et une feuille de polyuréthane 13 :

une première couche électroconductrice 4 en  $\text{SnO}_2:\text{F}$  de 500 nm,

- une première couche 5 de matériau électrochrome anodique en oxyde d'iridium (hydraté)  $\text{IrO}_x$  de 30 nm, (elle pourrait être remplacée par une couche en oxyde de nickel hydraté),
- une couche 6 en oxyde de tantale hydraté  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{.H}_x$  de 5 nm à fonction d'accrochage,
- une couche 7 en oxyde de tungstène de 200 nm,
- une seconde couche 8 en oxyde de tantale hydraté de 200 nm,
- une seconde couche 9 de matériau électrochrome cathodique à base d'oxyde de tungstène  $\text{H}_x\text{WO}_3$  de 380 nm,
- une seconde couche 10 d'ITO de 280 nm.

Entre la couche électroconductrice 4 et le verre 2, se trouve un revêtement 11 dont la fonction est d'atténuer la couleur en réflexion du vitrage : il s'agit d'une couche d'oxycarbure de silicium SiOC d'indice environ 1,7 et d'épaisseur géométrique environ 50 à 55 nm (déposée de façon connue par CVD sur le verre 2). Son indice se trouve ainsi intermédiaire entre ceux des matériaux qui l'entourent, à savoir celui du verre 1 (environ 1,5) et de la couche 4 en  $\text{SnO}_2\text{:F}$  (environ 2).

Sur la face extérieure du verre 2, est disposé un revêtement anti-reflets 12 se décomposant en la succession de couches suivantes (en partant de la surface du verre 2) :

$\text{SnO}_2$  (19nm) /  $\text{SiO}_2$  (33nm) /  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (115 nm) /  $\text{SiO}_2$  ( 88nm)

Il a été déposé de façon connue sur le verre 2 par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique et réactive en présence d'oxygène à partir de cibles appropriées en métal/silicium.

L'ensemble revêtement 12/verre 2/revêtement 11/système fonctionnel 3 est ensuite feuilletté au verre 1 par l'intermédiaire d'une feuille 13 en polymère organique du type polyuréthane d'épaisseur 1,24 mm au moins.

Le vitrage est monté de façon à ce que le verre 2 soit le verre tourné vers l'extérieur de l'écran.

On s'aperçoit qu'en combinant au système fonctionnel 3, les deux types de revêtements optiques 11 et 12, on parvenait à décaler vers des

valeurs plus élevées la plage de  $T_L$  accessible, et à diminuer l'intensité de la couleur résiduelle en réflexion à l'état décoloré et à l'état coloré.

#### EXEMPLE 2

Un exemple 2 a été réalisé en utilisant les mêmes revêtements 11 et 12 et le même système fonctionnel 3 sur le même verre 2. Seule diffère ensuite la façon dont le verre est monté : ici, on a simplement surmonté la dernière couche 10 d'ITO du système fonctionnel d'une couche de vernis déposée sous vide en polyparaxylylène. On a ainsi une structure mono-verre du type : revêtement 12 / verre 1 / revêtement 11 / système fonctionnel 3 / vernis.

#### EXEMPLE 3

Un exemple 3 a été réalisé, de façon similaire à l'exemple 1. Seules diffèrent un peu certaines des épaisseurs des couches du système electrochrome. En outre, la couche 6 en oxyde de tantale hydraté a été supprimée. L'empilement du système electrochrome de cet exemple 3 est donc le suivant :

- une première couche électroconductrice 4' en  $\text{SnO}_2:\text{F}$  de 500 nm,
- une première couche 5' de matériau electrochrome anodique en oxyde d'iridium (hydraté)  $\text{IrO}_x$  de 37 nm, (elle pourrait être remplacée par une couche en oxyde de nickel hydraté),
- une couche 7' en oxyde de tungstène de 100 nm,
- une seconde couche 8' en oxyde de tantale hydraté de 100 nm,
- une seconde couche 9' de matériau electrochrome cathodique à base d'oxyde de tungstène  $\text{H}_x\text{WO}_3$  de 280 nm,
- une seconde couche 10' d'ITO de 270 nm.

Par contre, pour le revêtement 11 et le revêtement 12, le montage du système electrochrome sont identiques à celui de l'exemple 1.

#### EXEMPLE 4

Un exemple 4 a été réalisé comme l'exemple 3, à la différence près que dans cet exemple il n'y a pas de revêtement 12 anti-reflet.

Il a été confirmé que les performances optiques des vitrages étaient améliorées quand au moins un revêtement atténuant la couleur

(revêtement 11) ou un revêtement anti-reflet (revêtement 12) était prévu, l'amélioration maximale était obtenue en utilisant conjointement les deux types de revêtement. On peut prévoir un second revêtement anti-reflet (de façon à ce que chacune des faces extérieures des substrats extérieurs 1 et 2 soit traitée).

On a comparé les performances optiques des exemples 3 et 4 à l'état décoloré (alimentation +1,2v) et à l'état coloré (alimentation -1,6v) :

- la transmission lumineuse  $T_L$  (%),
- les valeurs de  $a_{TL}^*$  et  $b_{TL}^*$  en transmission dans le système  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,
- la réflexion lumineuse  $R_{L1}$  « côté intérieur », et les valeurs  $a^*$  et  $b^*$  correspondantes,
- la réflexion lumineuse  $R_{L2}$  « côté extérieur », et les valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  correspondantes.

Ces données sont regroupées dans le tableau 1 ci-dessous.

**TABLEAU 1**

EXAMPLE 4						EXAMPLE 3					
-1,6v	+1,2v	-1,6v	+1,2v	-1,6v	+1,2v	-1,6v	+1,2v	-1,6v	+1,2v	-1,6v	+1,2v
14.6	72.0	3.3	9.4	3.4	10.0	16.0	79.9	4.6	4.6	2.3	5.7
$a^*-2.0$	-3.0	1.3	6.9	-0.4	3.6	-2.8	-3.3	0.1	14.1	-2.1	8.5
$b^*-23.6$	5.7	1.0	-3.8	4.6	-1.7	-23.2	6.4	-7.7	-12.2	6.3	-5.3

Le tableau 2 ci-dessous regroupe des données sur les performances énergétiques de ces deux mêmes exemples, à savoir la transmission énergétique  $T_E$  (%), la réflexion énergétique  $R_{E1}$  (côté extérieur) et  $R_{E2}$  (côté intérieur).

**TABLEAU 2**

EXAMPLE 4						EXAMPLE 3					
$T_E$		$R_{E1}$		$R_{E2}$		$T_E$		$R_{E1}$		$R_{E2}$	
-1,6v	+1,2v	-1,6v	+1,2v	-1,6v	+1,2v	-1,6v	+1,2v	-1,6v	+1,2v	-1,6v	+1,2v
10.0	61.2	3.1	9.5	5.4	13.2	10.2	60.2	9.6	12.8	16.0	15.2

On a également mesuré leurs facteurs solaires FS (le facteur solaire est le rapport entre l'énergie totale entrant dans le local à travers le vitrage et l'énergie solaire incidente) :

- pour l'exemple 3 : le FS est de 33% à l'état coloré (-1,6v) et de 73% à l'état décoloré (+1,2v),
- pour l'exemple 4 : le FS est de 32% à l'état coloré et de 67% à l'état décoloré.

On peut voir de ces données qu'avec l'exemple 3 selon l'invention, on peut atteindre une gamme plus large de transmission lumineuse, et atteindre notamment quasiment 80% de  $T_L$  à l'état décoloré. La transmission énergétique à l'état décoloré de l'exemple 3 est également plus faible que celle de l'exemple 4, et les réflexions énergétiques plus élevées, que l'on soit à l'état coloré ou à l'état décoloré. L'exemple 4 qui n'a que le revêtement anti-couleur présente déjà une amélioration par rapport à un vitrage électrochrome standard, notamment en ce qui concerne la colorimétrie en réflexion  $R_{L1}$  et  $R_{L2}$ . Mais l'exemple 3 qui ajoute un revêtement anti-réfléchissant permet d'élargir la gamme de  $T_L$  vers des valeurs plus élevées, et de rendre le vitrage plus efficace sur le plan de la filtration des rayonnements thermiques notamment solaires .

## REVENDICATIONS

1. Vitrage incorporant au moins un système electrocommandable à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, notamment sous forme d'un système à matériau(x) d'insertion réversible du type système electrochrome (3) ou gazochrome, sous forme d'un système à valve optique ou viologène, ou sous forme de système à cristaux liquides ou de gels cholestériques, **caractérisé en ce qu'il** comporte également au moins un moyen pour ajuster l'aspect optique conféré par ledit système audit vitrage, moyen comprenant au moins un revêtement (12) à propriétés anti-réfléchissantes dans le visible.

2. Vitrage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le revêtement (12) à propriétés anti-réfléchissantes est disposé sur au moins une de ses faces extérieures et comporte un empilement de couches minces d'indices de réfraction alternativement forts et faibles ou une couche à gradient d'indice de réfraction.

3. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement à propriétés anti-réfléchissantes (12) est également à propriétés anti-statiques, en comportant un empilement de couches minces dont au moins une est en matériau conducteur électrique du type oxyde métallique dopé ou polymère conducteur.

4. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte aussi un moyen pour ajuster l'aspect optique conféré par ledit système audit vitrage comprenant au moins un revêtement (11) atténuant/modifiant la couleur en réflexion du vitrage ;

5. Vitrage selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le revêtement (11) atténuant/modifiant la couleur en réflexion du vitrage est au contact du système electrocommandable, sous forme d'une couche mince d'indice de réfraction intermédiaire entre ceux des matériaux avec qui elle est en contact sur chacune de ses faces.

6. Vitrage selon la revendication 4 ou la revendication 5, **caractérisé en ce que** le revêtement (11) atténuant/modifiant la couleur en réflexion du vitrage comporte une couche mince d'indice de réfraction

compris entre 1,6 et 1,9, notamment à base d'oxyde d'aluminium  $Al_2O_3$ , d'oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$ , d'oxycarbure et/ou d'oxynitrule de silicium SiOC, SiON, ou d'un mélange d'au moins deux de ces matériaux, ou au moins deux couches minces superposées dont l'indice de réfraction moyen est compris entre 1,6 et 1,9, notamment un empilement  $SnO_2/SiO_2$  ou  $SnO_2/SiO_2/SnO_2$ .

7. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il* comporte un revêtement de primage/d'accrochage du système électrocommandable (3) à son substrat porteur (2), notamment quand ce dernier est un matériau polymère/plastique.

8. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il* comporte également un revêtement à propriétés hydrophiles/anti-buée ou à propriétés hydrophobes/anti-pluie sur au moins une de ses faces extérieures.

9. Vitrage selon la revendication 8, *caractérisé en ce que* le revêtement à propriétés hydrophobes comporte au moins une couche constituée à partir d'une composition comportant au moins un alkoxy silane fluoré dont les fonctions alkoxy sont directement liées à l'atome de silicium, un système de solvant(s) aqueux et au moins un catalyseur choisi parmi un acide et/ou un base de Brönsted.

10. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il* comporte également un revêtement à propriétés photocatalytiques/anti-salissures comprenant notamment du  $TiO_2$  au moins partiellement cristallisé sous forme anatase, notamment sur au moins une de ses faces extérieures.

11. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il* comporte aussi au moins un revêtement à propriétés de blindage électromagnétique.

12. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* le système électrocommandable (3) est une superposition de couches fonctionnelles disposées entre deux substrats porteurs (1, 2), chacun desdits substrats pouvant être rigide, semi-rigide ou souple.

13. Vitrage selon la revendication 12, *caractérisé en ce que* le système electrocommandable (3) utilise comme substrat porteur au moins un des substrats rigides (2) constitutifs du vitrage, et/ou au moins un substrat porteur souple (13) associé par feuillement à un des substrats rigides constitutif (1) dudit vitrage.

14. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 11, *caractérisé en ce que* le système electrocommandable (3) est une superposition de couches fonctionnelles disposée sur un substrat porteur (2) et muni d'un film protecteur du type couche minérale ou polymère, notamment sous forme d'une laque ou d'un vernis.

15. utilisation du vitrage selon l'une des revendications précédentes en tant que vitrage bâtiment, notamment vitrage extérieur de cloison interne ou de porte vitrée, en tant que vitrage équipant les cloisons internes ou les fenêtres de moyens de transport du type train, avion, voiture, bateau, en tant que vitrages d'écran de visualisation du type écran d'ordinateur ou de télévision, pour des lunettes ou des objectifs d'appareils photographiques ou des protections de panneaux solaires.

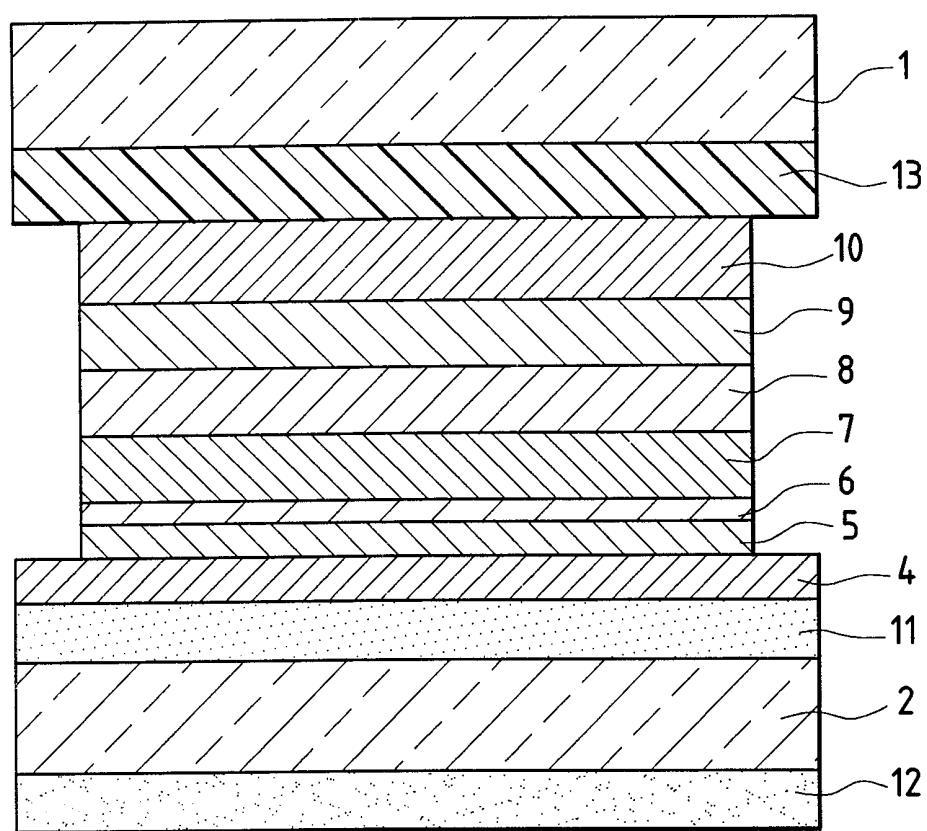


FIG.1

FEUILLE DE REMplacement (REGLE 26)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/01652

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 G02F1/157 G02F1/1335

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G02F E06B B60R

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

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>FR 2 738 813 A (SAINT GOBAIN VITRAGE)  21 March 1997 (1997-03-21)  cited in the application  page 5, line 28; figure 1  page 3, line 32 -page 4, line 4  page 2, line 6 - line 15; claims  1,13-15,17-19; figure 1; example 2  -----  -/-</p>	1-6, 8-10,12, 13,15

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

<sup>°</sup> Special categories of cited documents :

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

30 September 1999

07/10/1999

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Stang, I

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No  
PCT/FR 99/01652

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 001, 31 January 1997 (1997-01-31) -& JP 08 248451 A (CANON INC), 27 September 1996 (1996-09-27) abstract -& DATABASE WPI Week 9649 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 96-489278 XP002092931 abstract --- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 007, 31 July 1996 (1996-07-31) -& JP 08 083581 A (HITACHI LTD), 26 March 1996 (1996-03-26) abstract -& DATABASE WPI Week 9622 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 96-219083 XP002092932 abstract --- US 3 971 869 A (GELBER ROBERT M ET AL) 27 July 1976 (1976-07-27) column 2, line 58 -column 5, line 62; figures 1,2,6 --- US 5 737 050 A (OHMAE HIDEKI ET AL) 7 April 1998 (1998-04-07) column 2, line 62 -column 3, line 37 column 13, line 56 -column 20, line 21; figures 10-19 --- WO 96 30809 A (KLIEM PETER O ;POLAROID CORP (US)) 3 October 1996 (1996-10-03) page 17, line 25 -page 19, line 8 page 20, line 16 -page 22, line 17; figure 1 -----	1,2  1-3,11, 15  1,2,4,5, 15  1,2,4-6  1,12-14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01652

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 2738813	A	21-03-1997	AU 7087596 A		01-04-1997
			BR 9610604 A		17-02-1999
			CZ 9800784 A		12-08-1998
			EP 0850204 A		01-07-1998
			WO 9710186 A		20-03-1997
			PL 325527 A		03-08-1998
JP 08248451	A	27-09-1996	NONE		
JP 08083581	A	26-03-1996	NONE		
US 3971869	A	27-07-1976	NONE		
US 5737050	A	07-04-1998	JP 6214252 A		05-08-1994
			JP 7005454 A		10-01-1995
WO 9630809	A	03-10-1996	US 5578404 A		26-11-1996
			AU 5428996 A		16-10-1996
			CA 2213294 A		03-10-1996
			EP 0827600 A		11-03-1998
			JP 11503838 T		30-03-1999

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar 'internationale No  
PCT/rR 99/01652

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 G02F1/157 G02F1/1335

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 G02F E06B B60R

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie <sup>°</sup>	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>FR 2 738 813 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 21 mars 1997 (1997-03-21) cité dans la demande page 5, ligne 28; figure 1 page 3, ligne 32 -page 4, ligne 4 page 2, ligne 6 - ligne 15; revendications 1,13-15,17-19; figure 1; exemple 2</p> <p>---</p> <p>-/-</p>	<p>1-6, 8-10,12, 13,15</p>

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

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

<sup>°</sup> Catégories spéciales de documents cités:

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

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 septembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/10/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5816 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Stang, I

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar Internationale No  
PCT/FR 99/01652

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 001, 31 janvier 1997 (1997-01-31) -& JP 08 248451 A (CANON INC), 27 septembre 1996 (1996-09-27) abrégé -& DATABASE WPI Week 9649 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 96-489278 XP002092931 abrégé ---	1, 2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 007, 31 juillet 1996 (1996-07-31) -& JP 08 083581 A (HITACHI LTD), 26 mars 1996 (1996-03-26) abrégé -& DATABASE WPI Week 9622 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 96-219083 XP002092932 abrégé ---	1-3, 11, 15
X	US 3 971 869 A (GELBER ROBERT M ET AL) 27 juillet 1976 (1976-07-27) colonne 2, ligne 58 -colonne 5, ligne 62; figures 1,2,6 ---	1, 2, 4, 5, 15
X	US 5 737 050 A (OHMAE HIDEKI ET AL) 7 avril 1998 (1998-04-07) colonne 2, ligne 62 -colonne 3, ligne 37 colonne 13, ligne 56 -colonne 20, ligne 21; figures 10-19 ---	1, 2, 4-6
X	WO 96 30809 A (KLIEM PETER O ;POLAROID CORP (US)) 3 octobre 1996 (1996-10-03) page 17, ligne 25 -page 19, ligne 8 page 20, ligne 16 -page 22, ligne 17; figure 1 -----	1, 12-14

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document internationale No

PCT/rR 99/01652

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2738813 A	21-03-1997	AU	7087596 A	01-04-1997
		BR	9610604 A	17-02-1999
		CZ	9800784 A	12-08-1998
		EP	0850204 A	01-07-1998
		WO	9710186 A	20-03-1997
		PL	325527 A	03-08-1998
JP 08248451 A	27-09-1996	AUCUN		
JP 08083581 A	26-03-1996	AUCUN		
US 3971869 A	27-07-1976	AUCUN		
US 5737050 A	07-04-1998	JP	6214252 A	05-08-1994
		JP	7005454 A	10-01-1995
WO 9630809 A	03-10-1996	US	5578404 A	26-11-1996
		AU	5428996 A	16-10-1996
		CA	2213294 A	03-10-1996
		EP	0827600 A	11-03-1998
		JP	11503838 T	30-03-1999