



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C03C 23/00, 3/091, 3/093	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 94/07807 (43) Date de publication internationale: 14 avril 1994 (14.04.94)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR93/00950 (22) Date de dépôt international: 29 septembre 1993 (29.09.93) (30) Données relatives à la priorité: 92/11661 2 octobre 1992 (02.10.92) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SAINT-GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : JOUSSE, Didier [FR/FR]; 25, rue Pasteur, F-95320 Saint-Leu La-Forêt (FR). VILATO, Pablo [FR/FR]; 79, rue Didot, F-75014 Paris (FR). GEOFFROY, Catherine [FR/FR]; 356, chemin de la Pelado, F-84270 Vedène (FR).		(74) Mandataire: LE VAGUERESE, Sylvain; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien-Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR). (81) Etats désignés: FI, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: DEALKALINIZATION OF GLASS SHEETS HAVING LOW ALKALI CONTENT (54) Titre: DESALCALINISATION DE FEUILLES DE VERRE A FAIBLE TENEUR EN ALCALINS (57) Abstract <p>A glass sheet having low alkaline and alkaline-earth oxide content, in the composition of which the total alkaline and alkaline-earth oxides do not exceed 15 % with a sodium oxide content not exceeding 10 %, these values being expressed in weight percent, at least one of the faces of the sheet consisting of a surface zone virtually free of alkaline ions in particular.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne une feuille de verre à faible teneur en oxydes alcalins et alcalino-terreux dans la composition duquel la somme des oxydes alcalins et alcalino-terreux est inférieure ou égale à 15 % avec une teneur en oxyde de sodium inférieure ou égale à 10 %, valeurs exprimées en pourcentages pondéraux, dont au moins l'une des faces est constituée d'une zone superficielle quasiment dépourvue notamment d'ions alcalins.</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.

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NE	Niger
BE	Belgique	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NO	Norvège
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IE	Irlande	PL	Pologne
BR	Brésil	IT	Italie	PT	Portugal
BY	Bélarus	JP	Japon	RO	Roumanie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SE	Suède
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	République slovaque
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
CN	Chine	LV	Lettonie	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	MC	Monaco	TG	Togo
CZ	République tchèque	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DE	Allemagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
ES	Espagne			VN	Viet Nam
FI	Finlande				

5

- 1 -

10

DESALCALINISATION DE FEUILLES DE VERRE**A FAIBLE TENEUR EN ALCALINS**

15

20

L'invention concerne des produits en verre, notamment des feuilles en verre à faible teneur en alcalins, notamment du type borosilicate.

La composition de ces verres est telle que la somme des oxydes alcalins et alcalino-terreux est inférieure ou égale à 15 % avec une teneur en oxyde de sodium inférieure ou égale à 10 %. Ces verres trouvent des applications particulières, par exemple, dans le domaine des fibres de renforcement ou de l'électronique.

30 Les caractéristiques, notamment le comportement thermique de ces verres, les rendent intéressants pour servir de support dans le domaine de l'électronique. En particulier, ces verres sont utilisés pour la production d'écrans. Dans ces applications, il est nécessaire de protéger les
35 matériaux supportés contre les contaminations possibles dues à la migration d'ions alcalins et alcalino-terreux provenant du support. Il en est ainsi, par exemple, lorsque les matériaux déposés sur le substrat verrier sont du type semi-conducteur et que la migration des ions mobiles altère

- 2 -

sensiblement leurs qualités essentielles.

Pour éviter ce type de difficulté, dans le domaine de l'électronique, il a été proposé d'utiliser des feuilles de verre dont la composition est quasiment dépourvue d'oxydes
5 alcalins et alcalino-terreux. Ces compositions verrières peuvent être telles que la somme des oxydes alcalins et alcalino-terreux, principalement l'oxyde de sodium, est comprise entre 500 et 1000 ppm. Ces feuilles de verre servent notamment comme substrats pour des écrans plats,
10 utilisés dans l'électronique.

On sait que les oxydes alcalins jouent un rôle important sur les propriétés du mélange vitrifiable ; ils permettent, en particulier, d'abaisser la viscosité à une température donnée et d'améliorer la fusion du mélange.
15 Pour ces raisons, une composition verrière à faible teneur en alcalins pose de multiples difficultés de mise en oeuvre.

Une autre solution au problème de la migration dans les verres contenant des ions alcalins et alcalino-terreux
20 est de déposer une couche superficielle à base de silice. Ce dépôt peut s'effectuer par pyrolyse, CVD, dépôt sous vide... Cependant, cette technique nécessite une excellente préparation à la surface de la feuille de verre destinée à être recouverte par cette couche afin d'éliminer toute
25 pollution. Cette préparation est longue et minutieuse. Par ailleurs, même une excellente préparation ne permet pas de prévenir les risques de délamination dont il sera question plus loin.

Un but de l'invention est de proposer un verre qui,
30 simultanément, offre une certaine facilité de mise en oeuvre et ne laisse pas migrer les ions alcalins et/ou alcalino-terreux qui entrent dans sa composition.

Un autre but de l'invention est de proposer une feuille de verre susceptible de remplacer les feuilles de
35 verre, dont la composition est quasiment dépourvue d'ions alcalins, pour des applications particulières telles l'électronique.

Un autre but de l'invention est de proposer les moyens de production de ce verre.

- 3 -

La présente invention concerne une feuille de verre a faible teneur en ions alcalins et alcalino-terreux dont, au moins, l'une de ses faces présente une zone superficielle quasiment dépourvue d'ions alcalins.

5 Une feuille de verre selon l'invention est constituée d'un verre dans la composition pondérale duquel la somme des oxydes alcalins et alcalino-terreux est inférieure ou égale à 15 % avec une teneur en oxydes de sodium inférieure ou égale à 10 %.

10 La teneur en oxydes alcalins est, de préférence selon l'invention, inférieure ou égale à 8 %. Si l'utilisation de verres à faible teneur en alcalins est satisfaisante selon l'invention, cette teneur ne doit pas être trop faible pour que le verre puisse être traité comme il sera expliqué
15 ci-après. Il faut, en effet, que les verres en question présentent une conduction ionique suffisante aux températures de traitement envisagées. Pour obtenir une conduction satisfaisante, la teneur en ions alcalins n'est pas, de préférence, inférieure à 0,1 %. La teneur en ions alcalins
20 est, avantageusement, comprise entre 2 et 8 %.

Compte tenu de la faible teneur en alcalins et pour maintenir des températures de fusion relativement basses, il est préférable que le verre contienne une teneur relativement importante en oxyde de bore. Cette teneur n'est
25 pas, ordinairement, inférieure à 5 % et, de préférence, pas inférieure à 6 %. La teneur en oxyde de bore reste, généralement, inférieure à environ 18 %.

Une composition préférée selon l'invention est du type renfermant les principaux constituants suivants, dont les
30 teneurs sont exprimées en pourcentage pondéral :

SiO ₂	80 - 85 %
B ₂ O ₃	12 - 14 %
Al ₂ O ₃	1 - 3 %
Na ₂ O	3 - 5 %

35 D'autres compositions préférées selon l'invention sont du type suivant, les principaux constituants étant exprimés en pourcentage pondéral :

SiO ₂	70 - 75 %
B ₂ O ₃	9 - 10 %

- 4 -

	Al ₂ O ₃	4 - 6 %
	Na ₂ O	5 - 6 %
	K ₂ O	0 - 1 %
	BaO	3 - 4 %
5	CaO	0 - 1 %
	ZnO	2 - 4 %

ou du type :

	SiO ₂	68 - 75 %
	B ₂ O ₃	12 - 13 %
10	Al ₂ O ₃	5 - 7 %
	Na ₂ O	6 - 7 %
	K ₂ O	1 - 2 %
	BaO	2 - 3 %
	CaO	0 - 1 %

15 Ces feuilles de verre possèdent, en général, un coefficient de dilatation thermique compris entre 30 et 50.10⁻⁷ K⁻¹.

Dans certaines applications, notamment dans le domaine électronique, il est avantageux que la feuille de verre et
 20 les couches supportées possèdent des coefficients de dilatation thermique voisins afin d'éviter tout risque de délamination sous l'effet de variations de températures telles que celles qui sont mises en oeuvre notamment au moment de la constitution de ces couches. Dans le cas de la
 25 réalisation d'écran à haute résolution (type Liquid Crystal Display Thin Film transistor polycristallin silicium) le coefficient de dilatation thermique de la couche supportée est de l'ordre de 40.10⁻⁷ K⁻¹, ce qui est compatible avec un substrat possédant un coefficient de dilatation thermique tel qu'indiqué ci-dessus.
 30

La zone superficielle de la feuille selon l'invention ne renferme pas plus d'ions alcalins que les verres dits "sans alcalins" dont il a été question plus haut et cette teneur peut même être sensiblement plus faible. Ainsi, la
 35 teneur en ions alcalins à la surface du verre est, de préférence, inférieure à 500 ppm ou peut même atteindre une valeur inférieure ou égale à 50 ppm.

Ces teneurs sont celles dans une zone superficielle qui, ordinairement, ne dépasse pas 1 micromètre de

- 5 -

profondeur et, le plus souvent, est inférieure à 0,5 micromètre.

Dans les utilisations projetées, notamment comme écrans électroniques, une profondeur de cet ordre de grandeur est très largement suffisante pour prévenir la migration des ions dans les couches semi-conductrices ou dans les couches actives supportées par la feuille de verre. Sous réserve que cette couche soit bien uniforme, des profondeurs inférieures à 0,5 micromètre sont également très satisfaisantes. Les feuilles obtenues selon l'invention possèdent une zone superficielle au sein de laquelle la teneur en oxyde de sodium est inférieure à 500 ppm, voire inférieure à 50 ppm sur au moins 0,2 μm .

Un test significatif pour quantifier la résistance du substrat à la migration de ces ions est le test dit de "relarguage". Il consiste à mesurer la teneur en oxyde de sodium libéré par le substrat à l'issue d'un séjour de 24 h dans une eau déminéralisée à 96°C.

La feuille de verre selon l'invention libère une teneur en élément sodium inférieure à 0,01 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Pour désioniser superficiellement des verres, il est possible d'opérer par voie chimique. L'objet en verre est soumis à une solution ou une atmosphère réagissant avec les ions alcalins du verre. Pour faciliter la réaction, l'opération se déroule à une température supérieure à la température ambiante. Ce type de traitement nécessite, ordinairement, un temps de contact incompatible avec le traitement continu de feuilles de verre. Pour cette raison, ce type de traitement est utilisé principalement dans le cas de lots d'objets, par exemple des flacons.

Une autre technique est la désionisation sous l'effet d'un champ électrique appliqué entre deux électrodes. L'application du champ mobilise les ions les plus facilement déplaçables, en particulier les alcalins vers la cathode. Des électrodes solides ou gazeuses peuvent être utilisées.

Le contact direct de l'électrode avec une feuille de verre n'est pas favorable à un traitement uniforme. La mise en oeuvre d'électrodes à faible distance de la feuille de

- 6 -

verre et la formation d'une "décharge couronne" désignée aussi sous le nom de "plasma" permettent, au contraire, une grande régularité et stabilité du flux d'ions sur l'ensemble de la feuille.

5 Cette technique a été envisagée jusqu'à présent pour le traitement du verre de type silico-sodo-calci-
c'est-à-dire de verre renfermant une forte teneur en oxydes alcalins et alcalino-terreux, supérieure à 15 % et, notamment, une teneur en oxyde de sodium supérieure à 12 %. La
10 réalisation d'une décharge couronne sur une feuille de verre implique une certaine conduction de celle-ci dans les conditions opératoires choisies. A température ambiante, les verres sont trop peu conducteurs pour permettre l'éta-
blissement d'une telle décharge. Dans le cas des verres
15 sodo-calciques, la migration des ions les plus mobiles, et notamment des ions alcalins et alcalino-terreux, devient suffisante à des températures supérieures à environ 450°C.

 Dans ces conditions, une diminution sensible de la teneur de ces ions dans la composition des verres traités
20 ne pouvait que s'opposer à la mise en oeuvre d'une technique de désionisation. En effet, la possibilité de compenser la faible teneur en ions mobiles par une mobilité accrue de ceux-ci pouvait paraître difficile à obtenir. Une augmentation de la température de traitement se heurte à la
25 question du ramollissement éventuel de la feuille. L'augmentation de la tension appliquée soulève d'autres difficultés. Par exemple, l'accroissement de la tension est limité par la formation d'arcs électriques qui ne permettent pas un traitement uniforme.

30 Contrairement à ce qui pouvait être attendu, les inventeurs ont montré qu'une feuille de verre à faible teneur en ions alcalins et alcalino-terreux, comme définie ci-dessus, est susceptible d'être désionisée superficiellement selon le procédé de décharge couronne.

35 En dépit de leur faible proportion, les ions mobiles sous l'effet d'un champ d'intensité comparable à celle mise en oeuvre précédemment avec des verres sodo-calciques, sont capables de diffuser au sein du verre.

 Pour l'obtention des feuilles de verre selon

- 7 -

l'invention, les inventeurs ont déterminé les conditions les plus appropriées au résultat recherché dans la mise en oeuvre de la technique de désionisation par plasma.

5 Suivant l'invention on opère, de préférence, par application d'une tension continue. Cette tension est fonction de différents facteurs, parmi lesquels l'importance de la désionisation recherchée, mais aussi la température de traitement, la distance des électrodes à la feuille, la vitesse de défilement...

10 Pour obtenir un traitement suffisant dans des conditions de durée exploitable industriellement, il est souhaitable d'opérer à tension suffisamment élevée. Cette tension est limitée à celle pour laquelle les risques d'apparition d'arcs électriques seraient trop importants.
15 En sens inverse, il est nécessaire pour déclencher la formation de la décharge d'appliquer une tension qui ne soit pas trop faible.

Dans les conditions préférées notamment de température, distance des électrodes, vitesses... qui sont examinées ci-après, des valeurs de tensions moyennes entre les électrodes avantageuses sont comprises, par exemple, entre
20 650 et 1300 V et, de préférence, entre 900 et 1100 V.

Compte tenu de la régulation en tension opérée comme indiqué ci-dessus, l'intensité du courant de décharge
25 s'établit en fonction de la conduction électrique de l'ensemble situé entre les électrodes. Il va de soi que parmi les facteurs les plus sensibles, figure la température de la feuille traitée. Compte tenu de la faible teneur en ions mobiles et du caractère faiblement conducteur qui en résulte,
30 il est préférable d'opérer à une température au moins égale à 450°C et, de préférence, supérieure à 500°C. La température du verre n'est pas, ordinairement, supérieure à 650°C et, de préférence, pas supérieure à 600°C afin d'éviter un éventuel ramollissement du verre.

35 Les inventeurs ont montré qu'en fonction de la tension appliquée et de la vitesse du traitement, la composition de la surface désionisée varie sensiblement. A titre indicatif, un traitement prolongé et une forte quantité d'électricité passé dans l'échantillon, correspondant par exemple

- 3 -

à une succession de désionisations par passage répète de la
feuille de verre dans le champ électrique, conduit à une
zone désionisée relativement profonde. Par comparaison, de
façon surprenante, un traitement correspondant à une quan-
5 tité d'électricité moindre passée dans l'échantillon en un
temps plus court, par exemple par un accroissement de la
tension appliquée et simultanément une diminution du nombre
de passages, peut aboutir à une désionisation certes moins
profonde mais pour laquelle les teneurs résiduelles en ions
10 mobiles sur la surface traitée sont plus faibles que pré-
cédemment. Ce résultat convient particulièrement pour une
application électronique ultérieure, notamment comme sub-
strats pour des écrans plats. Le nombre de passages dans le
champ électrique, établi dans les conditions de tension
15 indiquées ci-dessus, est alors, de préférence, compris en-
tre 1 et 5.

A l'expérience, des compromis sont nécessaires entre
la vitesse de passage, la tension appliquée, en fonction du
résultat recherché. Il semble, en particulier, qu'un ac-
20 croissement au-delà d'environ 1200 V dans les conditions de
température précisées ci-dessus, ne permette pas de mettre
en oeuvre une vitesse aboutissant à un traitement optimal.
Dans ces conditions, comme nous le verrons dans les exem-
ples de mise en oeuvre, la vitesse de passage qui évite le
25 risque de formation d'arcs devient trop élevée pour un
traitement intense. Cette vitesse est, de préférence, com-
prise entre 1 et 3 m/min.

Compte tenu des conditions opératoires développées
ci-dessus, la quantité d'électricité passée dans l'échan-
30 tillon lors du traitement est avantageusement supérieure à
20 mC/cm² pour obtenir une bonne désionisation selon l'in-
vention. Elle est de préférence comprise entre 20 et
30 mC/cm²

Le détail d'essais et d'avantages obtenus selon l'in-
35 vention est donné dans la suite de la description dans la-
quelle :

- la figure 1 est un graphique de mesure de la teneur en oxyde de sodium dans la zone superficielle de l'échan-
tillon selon la tension appliquée et le nombre de passages

- 9 -

subis par l'échantillon dans le champ électrique,

▪ la figure 2 est un graphique de mesure de la teneur en oxyde de sodium au sein de la zone superficielle de l'échantillon selon la tension appliquée, le nombre de passages subis par l'échantillon étant fixé à deux,

▪ la figure 3 est un graphique de mesure de la teneur en oxyde de sodium dans la zone superficielle selon la tension appliquée, le nombre de passages subis par l'échantillon étant fixé à un,

10 ▪ la figure 4 est un graphique de mesure de la teneur en oxyde de calcium dans la zone superficielle avant et après désionisation par décharge couronne selon l'invention,

▪ la figure 5 représente la structure de la zone superficielle désionisée d'un verre selon l'invention et d'un verre sans alcalin.

Un exemple comparatif illustre les avantages de l'invention relativement à un verre dit "sans alcalin".

Tous ces graphiques sont obtenus par l'analyse du spectre de masse des ions pulvérisés par bombardement ionique (technique désignée sous le sigle SIMS).

Trois séries d'essais ont été conduites, les conditions opératoires étant les suivantes :

- dimensions de la feuille de verre : 300 x 300 mm,
- 25 ▪ température de la feuille : 550°C,
- nature du gaz plasmagène : hélium ou argon

Les électrodes sont situées de part et d'autre de la feuille de verre et à faible distance de la feuille, de l'ordre de quelques millimètres. La décharge couronne est 30 régulée en tension.

La première série montre l'influence du traitement par décharge couronne et des conditions opératoires sur la proportion en élément sodium présent dans la zone superficielle d'une feuille de verre testée, par comparaison avec 35 un échantillon témoin n° 0. Cet échantillon a subi un cycle thermique - 30 min à 550°C - afin de se placer dans les mêmes conditions que les échantillons traités par décharge couronne.

L'échantillon n° 1 a subi quinze passages dans le

- 10 -

champ électrique, sous une tension entre les électrodes comprise entre 950 et 1070 V ; l'échantillon n° 2 a subi quatre passages dans un champ électrique, sous une tension entre les électrodes comprises entre 650 et 740 V.

5 Des passages répétés de l'échantillon dans un champ électrique permettent d'augmenter à la fois le temps de traitement de l'échantillon ainsi que l'intensité du courant passant à travers l'échantillon.

A titre indicatif, la quantité de charges mesurée relative à l'échantillon n° 1 est de 66 mC/cm² et de 10 25 mC/cm² pour l'échantillon n° 2.

Dans cette série d'essais en plus de la tension, il faut signaler la modification simultanée de la vitesse de défilement. Ceci est rendu nécessaire par le fait que la 15 conduction du verre variant de façon sensible avec la tension imposée il convient, pour éviter la formation d'arcs électriques, d'augmenter la vitesse de défilement de la feuille de verre testée. Cette vitesse est de 1 m/min pour 20 742 V, et de 3 m/min pour une tension entre les électrodes comprise entre 950 et 1070 V.

La composition du verre utilisé est la suivante, les proportions des différents éléments étant exprimées en pourcentages pondéraux :

25	SiO ₂	81 %
	B ₂ O ₃	13 %
	Na ₂ O	4 %
	Al ₂ O ₃	2 %

La figure 1 illustre ces résultats. L'axe des ordonnées représente la teneur en élément Na en échelle logarithmique, exprimée en ppm, et l'axe des abscisses représente la profondeur de l'échantillon testé, exprimée en micromètres.

Les courbes 0, 1 et 2 correspondent respectivement aux 35 échantillons 0, 1 et 2. L'échantillon témoin n° 0 possède une teneur relativement importante en oxyde de sodium (40000 ppm) en comparaison avec les courbes 1 et 2, ce qui montre l'efficacité du traitement par décharge couronne selon l'invention sur des verres à faible teneur en

alcalins.

Les courbes 1 et 2 présentent des profils différents.

La courbe 2 montre une variation de la teneur en élément sodium au sein de la zone superficielle relativement brutale et intense, en comparaison de la courbe 1.

Les résultats sont groupés dans le tableau en annexe. Ces résultats sont satisfaisants. Les paramètres étudiés, relatifs à la structure de la zone désionisée, sont les profondeurs de la zone désionisée pour une teneur en oxyde de sodium inférieure à 500 ppm et inférieure à 50 ppm. Ces teneurs ont été choisies en comparaison avec les verres dits sans alcalin dont la teneur en oxyde de sodium est comprise entre 500 et 1000 ppm. Les valeurs obtenues lors des trois séries d'essais sont regroupées dans le tableau en annexe.

On constate (figure 1), de façon surprenante, une zone dont la désionisation en élément sodium est moins poussée mais relativement profonde (2 μm) pour des conditions de traitement prolongées (courbe 1).

On obtient une désionisation plus intense (courbe 2) pour un traitement globalement moins poussé, ceci en tenant compte simultanément des différents paramètres : tension, vitesse et nombre de passages.

Un compromis est donc à trouver entre ces paramètres.

Compte tenu de ces premiers essais, une deuxième série d'essais a été conduite à des tensions imposées entre les électrodes plus élevées de l'ordre de 1075, 1275 V, chaque échantillon testé ne subissant que deux passages dans le champ électrique. Les vitesses de défilement sont, respectivement, de 1,75 m/min et de 3 m/min. Les autres conditions opératoires sont identiques à celles décrites ci-dessus.

Pour une tension de 1075 V, la quantité de charges mesurée est de 26 mC/cm² ; pour une tension de 1275 V, elle est de 21 mC/cm².

On obtient de façon surprenante une quantité de charges passée dans l'échantillon moindre lorsque la tension est plus élevée.

La figure 2 illustre les résultats obtenus. La

- 12 -

courbe 0 représente un échantillon témoin ayant subi le même cycle thermique que celui décrit dans la première série d'essais, pour des raisons identiques. Les courbes 3 et 4 (correspondant respectivement à une tension appliquée entre les électrodes de 1075 et 1275 V) présentent des profils différents, en particulier, la courbe 3 montre une désionisation supérieure à celle de la courbe 4. La teneur en oxyde de sodium est supérieure au sein de la couche désionisée pour la tension la plus haute (1275 V) par rapport à une tension moins élevée (1075 V).

De plus, la profondeur de la couche désionisée pour la tension la plus haute (1275 V) n'est pas significative.

L'allure de cette courbe peut s'expliquer, selon les inventeurs, par l'augmentation de la vitesse de défilement simultanément à l'augmentation de la tension. Cette augmentation s'avérait nécessaire afin d'éviter la formation de tout arc électrique ; elle semble alors trop élevée pour un traitement intense.

Les résultats sont regroupés dans le tableau en annexe. Ces résultats sont satisfaisants, une teneur en élément sodium inférieure à 500 ppm, voire inférieure à 50 ppm pour l'échantillon n° 3, étant obtenue.

La figure 3, illustrant une troisième série d'essais, confirme les conclusions formées par l'observation des figures 1 et 2. Les courbes 5 et 6 se rapportent aux échantillons 5 et 6 correspondant à des tensions appliquées entre les électrodes de 990 et 1040 V respectivement.

Cette série d'essais a été conduite dans les mêmes conditions que précédemment, excepté le nombre de passages de chaque échantillon dans le champ électrique (il est, dans ce cas, de un). Les quantités de charges mesurées sont respectivement de 21 mC/cm² et de 16 mC/cm².

Les résultats sont pratiquement identiques à ceux obtenus lors de la deuxième série d'essais. On note une légère diminution de la profondeur de la couche désionisée lorsque l'on passe de deux passages à un passage, ce qui est conforme aux conclusions formées précédemment, à savoir qu'une augmentation du nombre de passages de l'échantillon dans le champ électrique augmente globalement l'épaisseur

- 13 -

de la zone désionisée.

A la vue de ces expériences, on constate une influence très nette des conditions opératoires sur la structure de la zone désionisée. Ces conditions peuvent être adaptées
5 selon l'application envisagée, tout en tenant compte des contraintes matérielles découlant du mode opératoire suivi, telles, par exemple, le nombre de passages à effectuer pour chaque échantillon et la vitesse de défilement de la
feuille de verre. Ces deux paramètres influent particulièrement
10 rement sur le temps de traitement de chaque échantillon.

Pour une application électronique comme support électronique, un bon compromis est une tension entre les électrodes de l'ordre de 1000 V, une vitesse défilement d'environ 1,75 m/min et deux passages d'un échantillon dans le
15 champ électrique. La quantité de charges passées lors du traitement est alors de l'ordre de 25 mC/cm².

La figure 4 représente la désionisation obtenue selon l'invention, non seulement en oxydes alcalins mais aussi en oxydes alcalino-terreux.

20 Les courbes 7 et 8 correspondent respectivement à la teneur en oxyde de calcium d'un échantillon témoin ayant subi un cycle thermique - 30 min à 550°C - et d'un échantillon obtenu selon les mêmes conditions opératoires que celui de la courbe 3 de la figure 2 (tension moyenne entre
25 les électrodes 1075 V ; vitesse de défilement d'environ 1,75 m/min ; 2 passages, température du verre 580°C).

La courbe 3 correspondant à la teneur en oxyde de sodium de ce même échantillon est rappelée à titre de comparaison.

30

35

Les résultats sont regroupés ci-après :

```

=====
: Profondeur de la zone désionisée : Courbe 7 : Courbe 8 :
: correspondant à une teneur en      :          :          :
5 : ----- : ----- : ----- :
: Oxyde de calcium inférieure à      :          :          :
: 500 ppm (en µm)                    : > 1    : 0,62   :
: ----- : ----- : ----- :
: Oxyde de calcium inférieure à      :          :          :
10 : 50 ppm (en µm)                    : -      : 0,40   :
=====
    
```

On observe une désionisation effective relativement à l'oxyde de calcium selon le procédé conformément à l'invention.

15 En comparant les courbes 3 et 8 relatives à l'oxyde de sodium et l'oxyde de calcium respectivement, on s'aperçoit que l'oxyde de calcium, quoique moins mobile que l'oxyde de sodium a aussi bien, voire mieux diffusé au sein du verre sous l'effet de la décharge couronne.

20 EXEMPLE 1

L'exemple suivant illustre les avantages de l'invention relativement à un verre dit "sans alcalin".

25 Trois feuilles de verre sont soumises au test dit "de relargage" du sodium. Ce test consiste à immerger chacune des feuilles de verre dans une eau déminéralisée à 96°C dont la teneur en élément sodium est connue. Au bout de 24 h, l'eau est récoltée et la teneur en élément sodium mesurée. Par différence, on obtient la teneur en élément sodium libérée par chacune des feuilles.

30 Une feuille A est constituée d'un verre connu, dit "sans alcalin" dont la composition chimique mesurée est la suivante, les teneurs étant exprimées en pourcentage pondéral :

35	SiO ₂	46,7 %
	B ₂ O ₃	14,8 %
	Al ₂ O ₃	12,7 %
	Na ₂ O	0,1 %
	BaO	24,9 %
	As ₂ O ₃	0,3 %

- 15 -
Impuretés 0,5 %

Les deux autres feuilles sont obtenues selon l'invention selon les conditions opératoires ci-dessous.

La vitesse de défilement est de 1,75 m/min.

5 Les valeurs de la tension moyenne entre les électrodes et du nombre de passages de la feuille B sont respectivement de 1050 V (comprise entre 900 et 1070) et de 19 passages.

10 Les valeurs de la tension moyenne entre les électrodes et du nombre de passages de la feuille 3, conformément à la courbe 3 de la figure 2, sont respectivement de 1075 V (tension comprise entre 1030 et 1120 V) et de 2 passages.

Les autres conditions opératoires sont identiques à celles décrites relativement aux figures.

15 Les teneurs en élément sodium mesurées sont les suivantes :

- feuille A (verre dit sans alcalin) : 0,015 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
- feuille B (selon l'invention) : 0,01 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
- feuille 3 (selon l'invention) : 0,008 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

20 Selon l'invention, la couche désionisée constitue une meilleure barrière à la migration de l'élément sodium que ce que l'on obtient avec un verre dit sans alcalin.

La figure 5 illustre la structure de la zone désionisée de la feuille 3 et du verre sans alcalin.

25 Les courbes 3 et 8 correspondent aux teneurs en oxyde de sodium et en oxyde de calcium, respectivement de la feuille 3.

30 Les courbes 9 et 10 correspondent aux teneurs en oxyde de sodium et en oxyde calcium du verre dit sans alcalin, respectivement.

Les résultats sont regroupés ci-après :

```

=====
: Profondeur (en µm) de la zone      : Verre dit : Feuille :
: désionisée correspondant à une    : sans      : 3      :
5 : teneur                            : alcalin   :        :
: ----- : ----- : ----- :
: Oxyde de calcium inférieure à     :           :         :
: 500 ppm                            : > 1      : 0,62   :
: Oxyde de calcium inférieure à     :           :         :
10 : 50 ppm                            : -        : 0,40   :
: ----- : ----- : ----- :
: Oxyde de sodium inférieure à      :           :         :
: 500 ppm                            : 0,007    : 0,56   :
: Oxyde de sodium inférieure à      :           :         :
15 : 50 ppm                            : -        : 0,36   :
=====
    
```

Les zones superficielles des feuilles obtenues selon l'invention présentent des teneurs en oxyde de sodium et en oxyde de calcium inférieures à celles présentes dans le verre dit sans alcalin, usuellement utilisé dans le domaine électronique.

Les feuilles de verre selon l'invention peuvent servir de substrats pour la réalisation d'écrans plats dans le domaine électronique, notamment d'écrans plats du type LCD (Liquid Crystal Display) ou du type électro-luminescents, ou même d'écrans plats à matrice active dits "Active Matrice Liquid Crystal Display".

EXEMPLE 2

Cet exemple illustre la difficulté à désioniser un verre de faible teneur en alcalins.

Une feuille de verre constituée d'un verre dit sans alcalin dont la composition est identique à la composition décrite dans l'exemple 1 est soumise à une décharge couronne selon l'invention.

Afin d'obtenir un traitement intense, les conditions opératoires sont les suivantes :

- tension appliquée entre les électrodes : 2600 V
- quantité de charges mesurée : 0,5 mC/cm²
- vitesse de défilement : 2 m/min

- 17 -

▪ nombre de passages : 36

On obtient une zone superficielle comportant une teneur en oxyde de sodium de 300 ppm sur une profondeur de 0,5 μm .

5 Malgré les conditions opératoires particulièrement sévères, on obtient une mauvaise désionisation relativement aux valeurs obtenues selon l'invention pouvant atteindre une teneur inférieure à 50 ppm sur au moins 0,2 μm .

10 Cet exemple illustre la difficulté à désioniser des verres quasiment dépourvu d'alcalins, la quantité de charges passée étant presque inexistante : la teneur initiale en alcalin dans le verre est un paramètre important pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

15

20

25

30

35

- 18 -
TABLEAU

		Echantillons		
		1	2	3
5	===== : <u>Conditions opératoires</u> :Tension appliquée entre les :électrodes (V) :Tension moyenne appliquée 10 :entre les électrodes (V) :Nombre de passages dans le :champ électrique :Vitesse de défilement (m/min) :Quantité de charges mesurée 15 :(mC/cm ²) : <u>Structure de la zone</u> : <u>désionisée</u> :Profondeur de la zone désioni- :sée dont la teneur en oxyde de: 20 :sodium est inf. à 500 ppm (µm) :Profondeur de la zone désioni- :sée dont la teneur en oxyde de: :sodium est inf. à 50 ppm (µm) =====	: : :950-1070: : : 1050 : : 15 : : : 3 : : : 66 : : : : 2,6 : : : 0 :	: : :650-740: : : 695 : : 4 : : : 1 : : : 25 : : : : 1,0 : : : 0,6 :	: : :1030-1120: : : 1075 : : 2 : : : 1,75 : : : 26 : : : : 0,56 : : : 0,36 :

25

30

35

TABLEAU (suite)

		Echantillons		
		4	5	6
5	<u>Conditions opératoires</u>			
	:Tension appliquée entre les			
	:électrodes (V)	:1230-1320:	990	: 1040
	:Tension moyenne appliquée			
10	:entre les électrodes (V)	: 1275	: 990	: 1040
	:Nombre de passages dans le	: 2	: 1	: 1
	:champ électrique			
	:Vitesse de défilement (m/min):	: 3	: 1,75	: 3
	:Quantité de charges mesurée			
15	:(mC/cm ²)	: 21	: 21	: 16
	: <u>Structure de la zone</u>			
	: <u>désionisée</u>			
	:Profondeur de la zone désio-			
	:nisée dont la teneur en oxyde:			
20	:sodium est inf. à 500 ppm(μ m):	0,45	: 0,43	: 0,30
	:Profondeur de la zone désio-			
	:nisée dont la teneur en oxyde:			
	:sodium est inf. à 50 ppm(μ m) :	0,06	: 0,22	: -

25

30

35

REVENDICATIONS

1. Feuille de verre à faible teneur en oxydes alcalins et alcalino-terreux dans la composition duquel la somme des oxydes alcalins et alcalino-terreux est inférieure ou égale à 15 % avec une teneur en oxyde de sodium inférieure ou égale à 10 %, valeurs exprimées en pourcentages pondéraux dont au moins l'une des faces est constituée d'une zone superficielle quasiment dépourvue notamment d'ions alcalins.

2. Feuille de verre constituée d'un verre selon la revendication 1 dont la composition contient une teneur en oxydes alcalins en pourcentage pondéral comprise entre 2 et 6 %.

3. Feuille de verre selon l'une des revendications 1 ou 2 constituée d'un verre dont la teneur en oxyde de bore, exprimée en pourcentage pondéral, est comprise entre 5 et 18 %.

4. Feuille de verre selon la revendication 3 constituée d'un verre dont la teneur en oxyde de bore, exprimée en pourcentage pondéral, est comprise entre 6 et 15 %.

5. Feuille de verre selon la revendication 1 dont la composition contient, notamment, les constituants suivants dont les teneurs sont exprimées en pourcentage pondéral :

	SiO ₂	80 - 85 %
25	B ₂ O ₃	12 - 14 %
	Al ₂ O ₃	1 - 3 %
	Na ₂ O	3 - 5 %

6. Feuille de verre selon la revendication 1 dont la composition contient, notamment, les constituants suivants dont les teneurs sont exprimées en pourcentage pondéral :

	SiO ₂	70 - 75 %
	B ₂ O ₃	9 - 10 %
	Al ₂ O ₃	4 - 6 %
	Na ₂ O	5 - 6 %
35	K ₂ O	0 - 1 %
	BaO	3 - 4 %
	CaO	0 - 1 %
	ZnO	2 - 4 %

7. Feuille de verre selon la revendication 1 dont la

- 21 -

composition contient, notamment, les constituants suivants dont les teneurs sont exprimées en pourcentage pondéral :

	SiO ₂	68 - 75 %
	B ₂ O ₃	12 - 13 %
5	Al ₂ O ₃	5 - 7 %
	Na ₂ O	6 - 7 %
	K ₂ O	1 - 2 %
	BaO	2 - 3 %
	CaO	0 - 1 %

10 8. Feuille de verre selon la revendication 1 comportant au moins une zone superficielle au sein de laquelle la teneur en ions alcalins est inférieure ou égale à 500 ppm sur au moins 0,2 µm.

15 9. Feuille de verre selon la revendication 8 comportant au moins une zone superficielle au sein de laquelle la teneur en ions alcalins est inférieure à 50 ppm sur au moins 0,2 µm.

20 10. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes dont la teneur en oxyde de sodium libéré à l'issue d'un séjour de 24 h dans une eau déminéralisée à 96°C est inférieure ou égale à 0,01 µg/cm².

25 11. Application d'une feuille de verre selon l'une des revendications précédentes comme substrat sur lequel sont déposées des couches conductrices pour la réalisation d'écrans plats du type "Liquid Crystal Display" ou d'écrans du type électroluminescent.

30 12. Application d'une feuille de verre selon l'une des revendications 1 à 11 comme substrat sur lequel sont déposés un fin réseau de diodes ou transistors ou structure métal/isolant/métal formant des écrans plats du type "Active Matrice Liquid Crystal Display".

35 13. Procédé de désionisation superficielle d'une feuille de verre à faible teneur en oxydes alcalins et alcalino-terreux dans la composition duquel la somme des oxydes alcalins et alcalino-terreux est inférieure ou égale à 15 % avec une teneur en oxyde de sodium inférieure ou égale à 10 %, valeurs exprimées en pourcentages pondéraux, sous l'effet d'un champ électrique appliqué entre deux électrodes engendrant une décharge couronne.

- 22 -

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la décharge couronne est établie par l'application d'un courant à l'aide d'un générateur régulé en tension.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la tension moyenne appliquée entre les électrodes est comprise entre 650 et 1300 V.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la quantité d'électricité passée lors du traitement par décharge couronne est supérieure à 20 mC/cm² et de préférence est comprise entre 20 et 30 mC/cm².

15

20

25

30

35

1 / 3

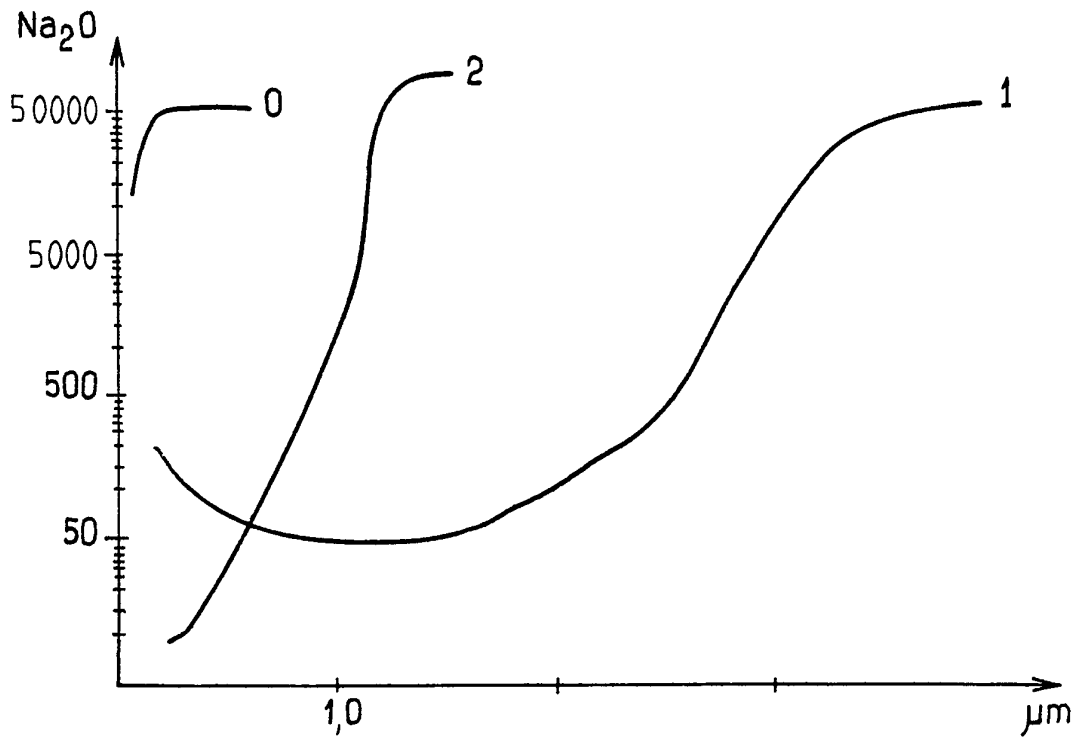


FIG. 1

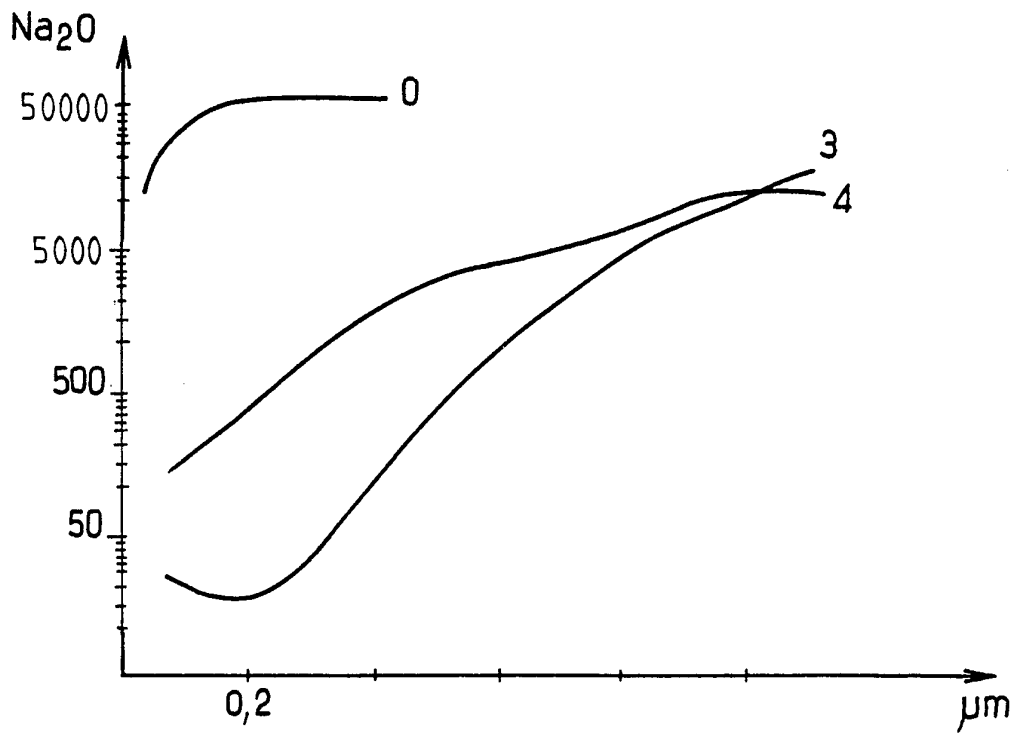


FIG. 2

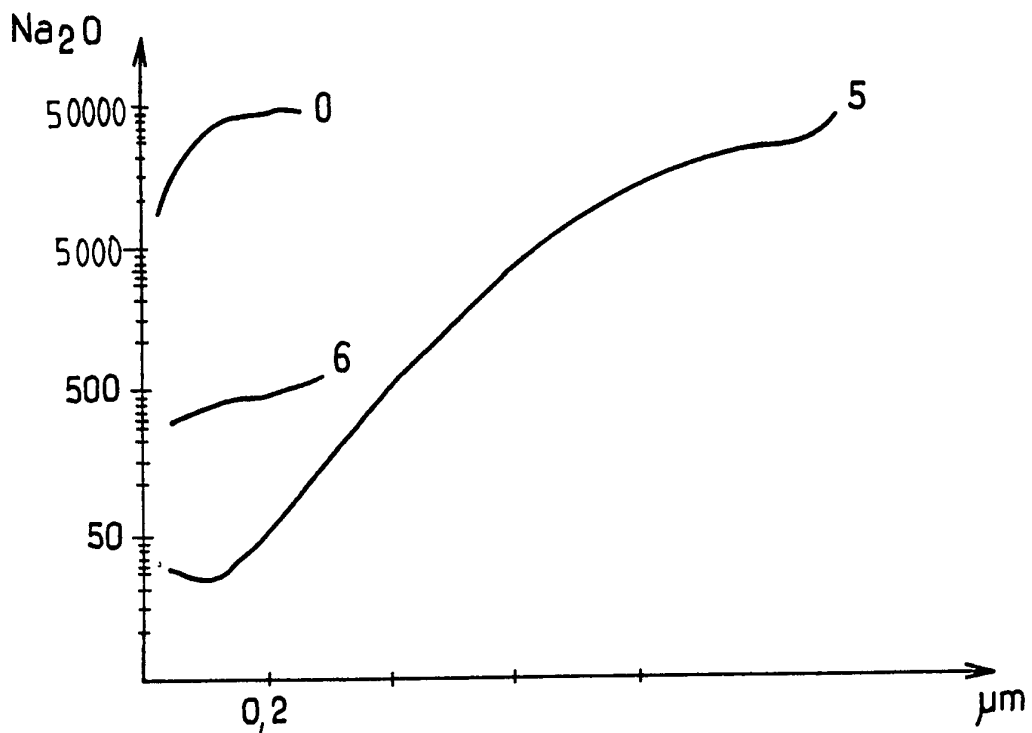


FIG.3

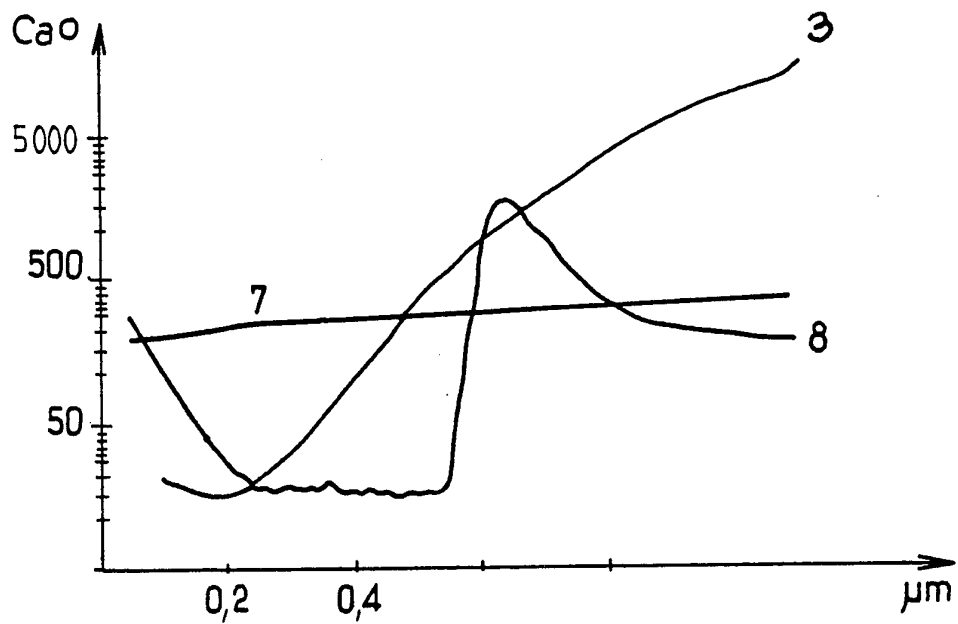


FIG.4

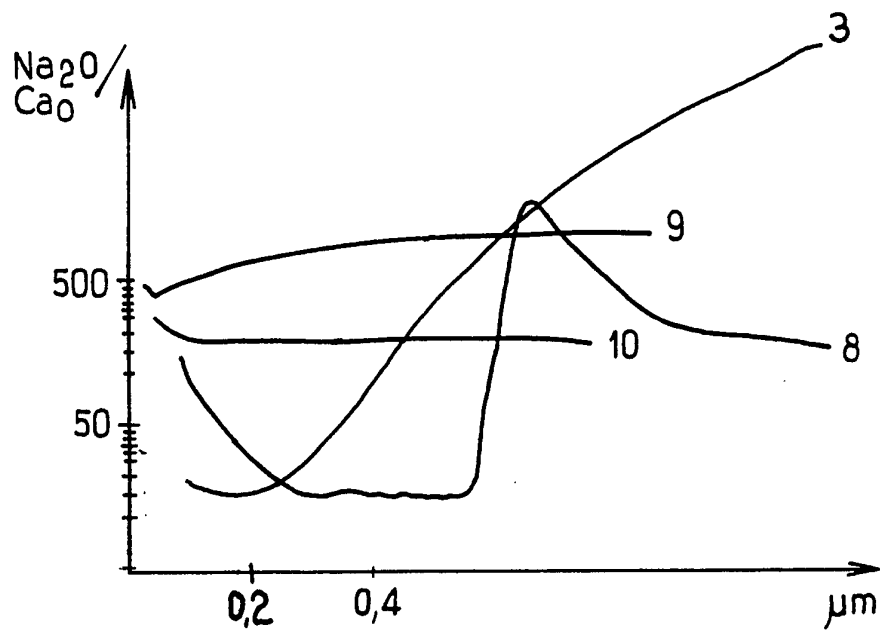


FIG. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/FR 93/00950

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C03C23/00 C03C3/091 C03C3/093

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 5 C03C

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-141359 & JP,A,61 077 638 (ASAHI GLASS) 21 April 1986 see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-7, 11, 12
A	<p>EP,A,0 172 698 (OWENS ILLINOIS INC) 26 February 1986 see the whole document</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-4, 6, 7
A	<p>FR,A,2 202 049 (RCA CORPORATION) 3 May 1974 see the whole document</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-4, 12-15
A	<p>EP,A,0 452 180 (SAINT-GOBAIN VITRAGE) 16 October 1991 see example 1</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1, 13-16
-/--		

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 10 December 1993	Date of mailing of the international search report 22. 12. 93
--	---

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 LIBBERECHT, E
---	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/FR 93/00950

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 240 895 (RCA CORPORATION) 14 March 1975 ---	
A	EP,A,0 237 431 (SAINT-GOBAIN VITRAGE) 16 September 1987 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 93/00950

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0172698	26-02-86	NONE	
FR-A-2202049	03-05-74	US-A- 3811855 AU-B- 475051 AU-A- 6073473 CA-A- 1015693 DE-A- 2349839 GB-A- 1446572 JP-C- 944188 JP-A- 49073413 JP-B- 53025328 SE-B- 389665	21-05-74 12-08-76 27-03-75 16-08-77 18-04-74 18-08-76 20-03-79 16-07-74 26-07-78 15-11-76
EP-A-0452180	16-10-91	FR-A- 2660649	11-10-91
FR-A-2240895	14-03-75	US-A- 3879183 AU-A- 7216674 BE-A- 818857 CA-A- 1018100 DE-A- 2437811 GB-A- 1446500 JP-C- 909047 JP-A- 50050418 JP-B- 52038853 NL-A- 7410895 SE-B- 390018 SE-A- 7410369	22-04-75 12-02-76 02-12-74 27-09-77 27-02-75 18-08-76 08-05-78 06-05-75 01-10-77 18-02-75 29-11-76 17-02-75
EP-A-0237431	16-09-87	FR-A- 2595685 DE-A- 3784358 JP-A- 62230653 US-A- 4824458	18-09-87 08-04-93 09-10-87 25-04-89

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Démarrage internationale No
PCT/FR 93/00950

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 5 C03C23/00 C03C3/091 C03C3/093

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 5 C03C

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-141359 & JP,A,61 077 638 (ASAHI GLASS) 21 Avril 1986 voir abrégé ---	1-7,11, 12
A	EP,A,0 172 698 (OWENS ILLINOIS INC) 26 Février 1986 voir le document en entier ---	1-4,6,7
A	FR,A,2 202 049 (RCA CORPORATION) 3 Mai 1974 voir le document en entier ---	1-4, 12-15
A	EP,A,0 452 180 (SAINT-GOBAIN VITRAGE) 16 Octobre 1991 voir exemple 1 ---	1,13-16
-/--		

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
--	---

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
10 Décembre 1993	22. 12. 93

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé LIBBERECHT, E
---	---

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 93/00950

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR,A,2 240 895 (RCA CORPORATION) 14 Mars 1975	

A	EP,A,0 237 431 (SAINT-GOBAIN VITRAGE) 16 Septembre 1987	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demar internationale No

PCT/FR 93/00950

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0172698	26-02-86	AUCUN	
FR-A-2202049	03-05-74	US-A- 3811855 AU-B- 475051 AU-A- 6073473 CA-A- 1015693 DE-A- 2349839 GB-A- 1446572 JP-C- 944188 JP-A- 49073413 JP-B- 53025328 SE-B- 389665	21-05-74 12-08-76 27-03-75 16-08-77 18-04-74 18-08-76 20-03-79 16-07-74 26-07-78 15-11-76
EP-A-0452180	16-10-91	FR-A- 2660649	11-10-91
FR-A-2240895	14-03-75	US-A- 3879183 AU-A- 7216674 BE-A- 818857 CA-A- 1018100 DE-A- 2437811 GB-A- 1446500 JP-C- 909047 JP-A- 50050418 JP-B- 52038853 NL-A- 7410895 SE-B- 390018 SE-A- 7410369	22-04-75 12-02-76 02-12-74 27-09-77 27-02-75 18-08-76 08-05-78 06-05-75 01-10-77 18-02-75 29-11-76 17-02-75
EP-A-0237431	16-09-87	FR-A- 2595685 DE-A- 3784358 JP-A- 62230653 US-A- 4824458	18-09-87 08-04-93 09-10-87 25-04-89