

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ Substrat transparent muni d'un empilement fonctionnel de couches minces.

②② Date de dépôt : 27.01.22.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société par actions simplifiée — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 28.07.23 Bulletin 23/30.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 24.05.24 Bulletin 24/21.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : DELBECQ Cécile, GUIMARD Denis,
LELARGE Anne et HIVET Romain.

⑦③ Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société par actions simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : SAINT-GOBAIN RECHERCHE.



Description

Titre de l'invention : Substrat transparent muni d'un empilement fonctionnel de couches minces

Domaine technique

- [0001] L'invention à un substrat transparent muni d'un empilement de couches minces conférant des propriétés de « contrôle solaire » et de transparence aux radiofréquences.

Arrière-plan technique

- [0002] Dans le but de réduire les phénomènes d'effet de serre, il est de pratique courante d'utiliser des vitrages dits de « contrôle solaire » dans les véhicules automobiles. Un vitrage « contrôle solaire » est un vitrage ayant la propriété de limiter le flux énergétique, notamment du rayonnement Infrarouge (IR), le traversant depuis l'extérieur vers l'intérieur sans préjudice de la transmission lumineuse dans le spectre visible.
- [0003] Avec l'essor des véhicules connectés et l'internet des objets, les véhicules automobiles sont aujourd'hui équipés de systèmes de télécommunication embarqués (émetteurs Wifi ou Bluetooth, puces GPS...) permettant des communications sans fil avec l'environnement extérieur. Ces systèmes peuvent également interagir avec des dispositifs personnels de télécommunication (téléphone cellulaire,...) du conducteur et/ou des passagers.
- [0004] Ainsi, outre la propriété de « contrôle solaire », il est nécessaire que les vitrages pour véhicules automobiles présentent des propriétés de transparence aux ondes électromagnétiques radio, notamment les radiofréquences, qui sont couramment utilisées dans les dispositifs de télécommunication embarqués.
- [0005] Les vitrages « contrôle solaire » muni d'empilements de couches minces comprenant des couches fonctionnelles métalliques ne sont généralement pas adaptées pour de telles applications. En effet, les couches fonctionnelles métalliques bloquent les ondes électromagnétiques radio, notamment les radiofréquences. Le signal radio émis ou détecté par ces dispositifs de télécommunication est alors affaibli, et la qualité des communications devient médiocre. Les télécommunications peuvent parfois être impossibles.
- [0006] A titre d'exemple, selon l'article de Rodriguez et al., "Radio Propagation into Modern Buildings: Attenuation Measurements in the Range from 800 MHz to 18 GHz," 2014 IEEE 80th Vehicular Technology Conference (VTC2014-Fall), 2014, pp. 1-5, un vitrage qui comprend un empilement de couches comprenant des couches fonctionnelles métalliques peut provoquer une atténuation de plus de 30dB des signaux de télécommunication.

- [0007] Il est courant d'utiliser des vitrages « contrôle solaire » muni d'empilement de couches minces dépourvu de couches fonctionnelles métalliques lorsque que des propriétés de transparence aux radiofréquences sont recherchées. A la place des couches fonctionnelles métalliques, des couches fonctionnelles absorbantes du rayonnement infrarouge sont généralement utilisées. Elles peuvent être à base d'oxydes et/ou de nitrures.
- [0008] JP H0812378 A [NISSAN MOTOR] 16.01.1996 décrit un empilement fonctionnel « contrôle solaire » comprenant une couche d'oxyde de tungstène disposée entre deux couches diélectriques à base d'oxyde. L'empilement permet de réduire la résistance électrique de surface et d'augmenter la transparence aux ondes radio par rapport aux empilements comprenant une couche fonctionnelle métallique, en particulier à base d'argent.
- [0009] JP 2010180449 A [SUMITOMO METAL MINING CO [JP]] 19.08.2010 décrit une couche à base d'oxyde de tungstène déposée par pulvérisation cathodique à l'aide d'une cible d'oxyde de tungstène comprenant des éléments chimiques choisis par l'hydrogène, les alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares. La couche présente une fonction de « contrôle solaire » grâce à sa forte absorption du rayonnement proche infrarouge.
- [0010] WO 2012/020189 A1 [SAINT GOBAIN [FR]] 16.02.2012 décrit un empilement de couches minces comprenant une couche absorbant sélectivement le rayonnement infrarouge de longueur d'onde supérieur à 800 nm. La couche absorbante est constituée par un oxyde de titane substitué par un élément X dopant choisi parmi Nb ou Ta.

Résumé de l'invention

Problème technique

- [0011] Pour les véhicules automobiles actuels, un vitrage doit satisfaire à une triple exigence : un faible facteur solaire, une forte transmission lumineuse et une transparence aux radiofréquences. Cette triple exigence peut encore s'exprimer comme une double exigence : une grande sélectivité et une transparence aux radiofréquences.

Solution au problème technique

- [0012] Un premier aspect de l'invention concerne un substrat transparent muni sur une de ses surfaces principales d'un empilement de couches minces, ledit empilement de couches est constitué des couches suivantes en partant du substrat :
- un premier module diélectrique d'une ou plusieurs couches minces ;
 - une couche absorbante d'oxyde de tungstène ;
 - un deuxième module diélectrique d'une ou plusieurs couches minces ;
- dans lequel l'oxyde de tungstène comprend au moins un élément dopant sélectionné parmi les éléments chimiques du groupe 1 selon la nomenclature de l'IUPAC.

[0013] Un deuxième aspect de l'invention concerne un vitrage feuilleté comprenant un substrat transparent selon le premier aspect de l'invention.

[0014] Un troisième aspect de l'invention concerne un procédé de fabrication d'un substrat transparent selon le premier aspect de l'invention.

Avantages de l'invention

[0015] Un avantage remarquable du substrat selon le premier aspect de l'invention est gain jusqu'à plus de 30% sur la sélectivité solaire.

[0016] Un avantage remarquable du vitrage selon le deuxième aspect de l'invention est gain jusqu'à plus de 10% sur la sélectivité tout en maintenant un niveau de transmission lumineuse suffisante, environ 70%.

Brève description des dessins

[0017] [Fig.1] une représentation schématique d'un premier mode de réalisation du premier aspect de l'invention.

[0018] [Fig.2] une représentation schématique d'un deuxième mode de réalisation du premier aspect de l'invention.

[0019] [Fig.3] est une représentation schématique d'un troisième mode de réalisation du premier aspect de l'invention.

[0020] [Fig.4] est une représentation schématique d'un vitrage feuilleté selon le deuxième aspect de l'invention.

[0021] [Fig.5] est une comparaison des spectres de transmission optique entre un exemple de substrat selon le premier aspect de l'invention et trois contre-exemples.

[0022] [Fig.6] est une représentation graphique de la transmission lumineuse et de la transmittance solaire directe pour quatre exemples de substrat selon le premier aspect de l'invention et cinq contre-exemples.

[0023] [Fig.7] est une représentation graphique de la transmission lumineuse et du facteur solaire pour quatre exemples de vitrage selon le deuxième aspect de l'invention et un contre-exemple.

[0024] [Fig.8] est une représentation réflexion interne et en réflexion externe pour quatre exemples de vitrage feuilleté selon le deuxième aspect de l'invention et quatre contre-exemples.

Description détaillée de modes de réalisation

[0025] Il fait usage des définitions et conventions suivantes.

[0026] Le terme « au-dessus », respectivement « en-dessous », qualifiant la position d'une couche ou d'un ensemble de couches et défini relativement à la position d'une autre couche ou d'un autre ensemble, signifie que ladite couche ou ledit ensemble de couches est plus proche, respectivement plus éloigné, du substrat.

[0027] Ces deux termes, « au-dessus » et « en-dessous », ne signifient nullement que la

couche ou l'ensemble de couches qu'ils qualifient et l'autre couche ou l'autre ensemble par rapport auquel ils sont définis soient en contact. Ils n'excluent pas la présence d'autres couches intermédiaires entre ces deux couches. L'expression « en contact » est explicitement utilisée pour indiquer qu'aucune autre couche n'est disposée entre eux.

- [0028] Sans aucune précision ou qualificatif, le terme « épaisseur » utilisé pour une couche correspond à l'épaisseur physique, réel ou géométrique, e , de ladite couche. Elle est exprimée en nanomètres.
- [0029] L'expression « module diélectrique » désigne une ou plusieurs couches en contact les unes avec les autres formant un ensemble de couches globalement diélectrique, c'est-à-dire qu'il n'a pas les fonctions d'une couche fonctionnelle métallique. Si le module diélectrique comprend plusieurs couches, celles-ci peuvent elles-mêmes être diélectriques. L'épaisseur physique, réelle ou géométrique, d'un module diélectrique de couches, correspond à la somme des épaisseurs physiques, réelles ou géométriques, de chacune des couches qui le constituent.
- [0030] Dans la présente description, les expressions « une couche de » ou « une couche à base de », utilisées pour qualifier un matériau ou une couche quant à ce qu'il ou elle contient, sont utilisées de manière équivalente. Elles signifient que la fraction massique du constituant qu'il ou elle comprend est d'au moins 50%, en particulier au moins 70%, de préférence au moins 90%. En particulier, la présence d'éléments minoritaires ou dopants n'est pas exclue.
- [0031] Par le terme « transparent », utilisé pour qualifier un substrat, signifie que le substrat est de préférence incolore, non opaque et non translucide afin de minimiser l'absorption de la lumière et ainsi conserver une transmission lumineuse maximale dans le spectre électromagnétique visible.
- [0032] Par « transmission lumineuse », TL, il est entendu la transmission lumineuse, notée TL, telle que définie et mesurée et/ou calculée dans la norme ISO 13837:2021.
- [0033] Par « transmittance solaire directe », TE, il est entendu la transmittance solaire directe solaire telle que définie et calculée selon la norme ISO 13837:2021.
- [0034] Par « facteur solaire », TTS (ou T_{TS}), il est entendu le facteur solaire tel que défini selon la norme ISO 13837:2021. Il est égal à la somme de la transmittance solaire directe, TE, et du flux secondaire de chaleur, q_i .
- [0035] Par « sélectivité solaire », SE, il est entendu le rapport entre la transmission lumineuse, TL, sur la transmittance solaire directe, TE.
- [0036] Par « sélectivité », s , il est entendu le rapport de la transmission lumineuse, TL, sur le facteur solaire TTS.
- [0037] Conformément à la nomenclature de l'IUPAC, le groupe 1 des éléments chimiques comprend l'hydrogène et les éléments alcalins, c'est-à-dire le lithium, le sodium, le

potassium, le rubidium, le césium et le francium.

- [0038] Selon un premier aspect de l'invention, en référence à la [Fig.1], il est fourni un substrat transparent 1000 muni sur une de ses surfaces principales d'un empilement 1001 de couches minces, ledit empilement 1001 de couches est constitué des couches suivantes en partant du substrat 1000 :
- un premier module diélectrique 1002 d'une ou plusieurs couches minces ;
 - une couche absorbante 1003 d'oxyde de tungstène ;
 - un deuxième module diélectrique 1004 d'une ou plusieurs couches minces ;
- [0039] L'oxyde de tungstène comprend au moins un élément dopant sélectionné parmi les éléments chimiques du groupe 1 selon la nomenclature de l'IUPAC.
- [0040] La couche absorbante 1003 d'oxyde de tungstène est une couche absorbante du rayonnement infrarouge, de préférence absorbante du rayonnement infrarouge dont la longueur d'onde est supérieure à 780nm.
- [0041] De manière surprenante, une couche absorbante 1003 d'oxyde de tungstène comprenant un élément dopant choisi par les éléments du groupe 1 selon la nomenclature de l'IUPAC encapsulé entre deux modules diélectriques permet d'accroître la sélectivité.
- [0042] L'empilement 1001 du substrat transparent 1000 selon le premier aspect de l'invention ne comprend pas de couches fonctionnelles métalliques. L'absence de couches métalliques permet d'assurer la transparence aux ondes électromagnétiques radio, notamment les radiofréquences.
- [0043] Selon certains modes particuliers de réalisation, la couche absorbante 1003 d'oxyde de tungstène peut comprendre l'élément dopant X ou les éléments dopants X1,X2,... dans des proportions telles que le rapport molaire, X/W dudit élément sur le tungstène, W, ou la somme des rapports molaires de chaque élément sur le tungstène $(X1+X2+...)/W$ est comprise entre 0,01 et 1, de préférence entre 0,01 et 0,6, voire entre 0,02 et 0,3.
- [0044] Il a été constaté que ces valeurs de rapport molaire peuvent permettre d'obtenir des valeurs optimales de sélectivité tout en permettant de limiter la quantité d'éléments dopants utilisés, et donc de générer une économie sur l'exploitation des ressources minérales pour les éléments dopants, ainsi qu'une diminution des coûts de fabrication.
- [0045] Selon certains modes de réalisation, la couche absorbante 1003 d'oxyde de tungstène peut comprendre au moins un élément dopant sélectionné parmi l'hydrogène, le lithium, le sodium, le potassium et le césium.
- [0046] Parmi les éléments du groupe 1, ces éléments particuliers peuvent permettre d'obtenir des valeurs avantageuses de sélectivité, c'est-à-dire des valeurs plus élevées.
- [0047] Selon des modes particulièrement préférés, la couche absorbante 1003 d'oxyde de tungstène peut comprendre le césium comme élément dopant, et le rapport molaire du

césium sur le tungstène est compris entre 0,01 et 1, de préférence entre 0,1 et 0,4. Ces modes de réalisation permettent d'obtenir les meilleures performances quant à l'augmentation de la sélectivité, la préservation de couleurs selon les spécifications du domaine automobile, et à l'économie sur les coûts.

- [0048] Selon certains modes de réalisation, l'épaisseur de la couche absorbante 1003 d'oxyde de tungstène peut être comprise entre 6 et 350 nm, de préférence entre 20 et 250 nm, voire entre 40 et 200 nm.
- [0049] Le substrat transparent 1000 peut être de préférence plan. Il peut être de nature organique ou inorganique, rigide ou flexible. En particulier, il peut être un verre minéral, par exemple un verre silico-sodo-calcique.
- [0050] Des exemples de substrats organiques pouvant être avantageusement utilisés pour la mise en œuvre de l'invention peuvent être les matériaux polymères tels que les polyéthylènes, les polyesters, les polyacrylates, les polycarbonates, les polyuréthanes, les polyamides. Ces polymères peuvent être des polymères fluorés.
- [0051] Des exemples de substrats minéraux pouvant être avantageusement mis en œuvre dans l'invention peuvent être les feuilles de verre minéral ou vitrocéramique. Le verre peut être de préférence un verre de type silico-sodo-calcique, borosilicate, aluminosilicate ou encore aluminoboro-silicate. Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, le substrat transparent 1000 est une feuille de verre minéral silico-sodo-calcique.
- [0052] Selon certains modes de réalisation, le premier module diélectrique 1002 et/ou le deuxième module diélectrique 1004 peuvent comprendre une ou plusieurs couches à base de nitrure et/ou d'oxyde, de préférence à base d'oxyde de zinc et d'étain, d'oxyde de zinc, d'oxyde de titane, d'oxyde de zirconium, de nitrure d'aluminium, de nitrure silicium et de zirconium ou nitrure de silicium éventuellement dopé par l'aluminium, le zirconium et/ou le bore.
- [0053] Selon certains modes préférés de réalisation, en référence à la [Fig.2], la première couche 1002a du premier module diélectrique 1002 et la dernière couche 1004z du deuxième module diélectrique 1004 peuvent être des couches à base de nitrure, de préférence à base de nitrure d'aluminium, de nitrure silicium et de zirconium ou nitrure de silicium éventuellement dopé par l'aluminium, le zirconium et/ou le bore.
- [0054] Lorsque la première couche 1002a du premier module diélectrique 1002 et la dernière couche 1004z du deuxième module diélectrique 1004 sont à base de nitrure, elles permettent d'encapsuler la couche absorbante à base d'oxyde de tungstène.
- [0055] Cette encapsulation permet une double protection de la couche absorbante 1003 à base d'oxyde de tungstène. D'une part, elle prévient d'une éventuelle contamination par des éléments susceptibles de diffuser dans l'empilement 1001 depuis le substrat 1000, tels que notamment des ions alcalins ou l'oxygène dans le cas de substrat en

verre minéral. D'autre part, elle permet de limiter, en particulier pendant une étape de traitement thermique recuit, la diffusion de l'oxygène dans l'empilement 1001 vers la couche absorbante 1003 à base d'oxyde de tungstène depuis l'atmosphère et/ou le substrat.

- [0056] Grâce à l'encapsulation, la composition chimique et le degré d'oxydation de la couche absorbante 1003 d'oxyde de tungstène varient peu avec le temps, ou s'ils varient, cette variation est favorable pour la sélectivité. D'autre part, lorsque l'empilement est soumis à un traitement thermique de recuit, l'encapsulation permet d'assurer un niveau correct de sélectivité. A l'usage, le substrat 1000 selon le premier aspect de l'invention est plus durable, en particulier ses performances sont préservées sur le long terme.
- [0057] Le premier module diélectrique 1002, le deuxième module diélectrique 1004 et, plus généralement l'empilement 1001 peuvent comprendre des couches minces additionnelles. Notamment ces couches additionnelles peuvent avoir des compositions chimiques permettant de conférer des propriétés optiques particulières, par exemple en termes de couleurs ou de filtrage de certaines longueurs d'onde du spectre électromagnétique, au substrat 1000. Elles peuvent également conférer certaines propriétés mécaniques et/ou chimiques, telles qu'une résistance à l'abrasion, à la délamination et/ou aux agressions chimiques. Ces couches sont généralement à bases d'oxydes ou d'oxynitrides de métaux ou alliages métalliques.
- [0058] Selon leur composition et leur disposition dans l'empilement, ces couches additionnelles peuvent être des sources de contamination de la couche absorbante 1003 à base d'oxyde de tungstène. Ces sources de contamination peuvent être une diffusion de certains ions métalliques ou dopants ou encore une diffusion de l'oxygène. Elles peuvent avoir lieu lors du dépôt des couches additionnelles, lors d'éventuels certains traitements thermiques de l'empilement, ou encore à l'usage.
- [0059] De telles contaminations peuvent altérer la couche absorbante à base d'oxyde de tungstène et sont préjudiciables pour les performances du substrat selon le premier aspect de l'invention.
- [0060] Ainsi, selon certains modes particuliers de réalisation, en référence à la [Fig.3], la dernière couche 1002z du premier module diélectrique 1002 située sous et en contact avec la couche absorbante 1003 à base d'oxyde de tungstène et la première couche 1004a du deuxième module diélectrique 1004 située sur et en contact avec la couche absorbante 1003 à base d'oxyde de tungstène sont à base de nitrure, de préférence à base de nitrure d'aluminium, de nitrure de silicium et de zirconium ou nitrure de silicium éventuellement dopé par l'aluminium, le zirconium et/ou le bore.
- [0061] La couche absorbante 1003 d'oxyde de tungstène est encapsulée par les couches 1002z, 1004 a des modules diélectriques 1002, 1004. Ce type d'encapsulation permet

d'utiliser tout type couches additionnelles susceptibles de conférer des propriétés optiques, mécaniques et/ou chimiques tout en préservant toute contamination par ces couches additionnelles adjacentes à la couche absorbante 1003 à base d'oxyde de tungstène. Les performances du substrat selon le premier aspect de l'invention sont ainsi préservées à l'usage.

- [0062] Selon certains modes particuliers de réalisation, le premier module diélectrique 1002 et/ou le deuxième module diélectrique 1004 peuvent être constitués de couches à base de nitrure, de préférence à base de nitrure d'aluminium, de nitrure silicium et de zirconium ou nitrure de silicium éventuellement dopé par l'aluminium, le zirconium et/ou le bore.
- [0063] Lorsque que le premier module diélectrique 1002 et/ou le deuxième module diélectrique 1004 sont constitués de couches à base de nitrure, c'est-à-dire qu'ils comprennent uniquement des couches à base de nitrure. Le risque d'altération de la couche absorbante à base d'oxyde de tungstène par une éventuelle diffusion de l'oxygène est alors limitée, voire éliminée. La durabilité du substrat selon le premier aspect de l'invention peut être alors maximale quant aux performances de « contrôle solaire » recherchées et de transparence aux radiofréquences.
- [0064] Un deuxième aspect de l'invention, en référence à la [Fig.4], concerne un vitrage feuilleté comprenant un substrat transparent selon le premier aspect de l'invention. Le vitrage feuilleté 4000 comprend un premier substrat transparent 1000 selon l'une quelconque modes de réalisation du premier aspect de l'invention, un intercalaire 4001 de feuilletage et un deuxième substrat transparent 4002, tel que le premier substrat transparent 1000 et le deuxième substrats transparent 4002 sont en contact adhésif avec l'intercalaire 4001 de feuilletage et l'empilement 4001 de couches minces du premier substrat transparent 1000 est en contact avec l'intercalaire 4001 de feuilletage.
- [0065] L'intercalaire de feuilletage peut être constitué d'une ou plusieurs couches de matériau thermoplastique. Des exemples de matériau thermoplastique sont le polyuréthane, le polycarbonate, le polyvynilbutyral (PVB), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), l'éthylène vinyl acétate (EA) ou une résine ionomère.
- [0066] L'intercalaire de feuilletage peut être sous la forme d'un film multicouche. Il peut également posséder des fonctionnalités particulières telles que, par exemple, des propriétés acoustiques ou encore anti-UV.
- [0067] Typiquement, l'intercalaire de feuilletage comprend au moins une couche de PVB. Son épaisseur est comprise entre 50 μ m et 4mm. En général, elle est inférieure à 1mm.
- [0068] Selon certains modes préférés de réalisation, le vitrage feuilleté, lorsqu'il est utilisé comme vitrage d'un véhicule automobile, par exemple comme parebrise est tel que le substrat selon le premier aspect de l'invention est situé à l'intérieur du véhicule. Autrement dit, l'empilement 1001 est placé en face 2 du vitrage à partir du substrat

orienté vers l'intérieur du véhicule, la face 1 étant la face orientée vers l'intérieur ; ou encore en face 3 du vitrage à partir du substrat orienté vers l'extérieur du véhicule, la face 1 étant la face orientée vers l'extérieur.

- [0069] Selon certains modes de réalisation, l'un des deux substrats 1000, 4002 peut être un verre minéral teinté dans la masse. La teinture ou la coloration dans la masse d'un verre minéral est connue et abondamment détaillé dans la littérature technique. La coloration peut généralement être obtenue par l'ajout d'oxyde colorants dans la composition chimique verre. Des exemples d'oxydes colorants peuvent être l'oxyde de fer II, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de chrome, l'oxyde de nickel, l'oxyde d'or, l'oxyde de manganèse, l'oxyde cobalt, l'oxyde d'uranium, l'oxyde de néodyme et l'oxyde d'erbium. Des mélanges d'oxydes tels que l'oxyde de cuivre et d'étain, ou des complexes ioniques, tels que le complexe fer-soufre ou cadmium-soufre, peuvent aussi être utilisés.
- [0070] Les procédés de dépôts de couches minces sur des substrats, notamment des substrats verriers, sont des procédés bien connus dans l'industrie. A titre d'exemple, le dépôt d'un empilement de couches minces sur un substrat verrier, est réalisé par les dépôts successifs de chaque couche mince dudit empilement en faisant passer le substrat en verre à travers une succession de cellules de dépôt adaptées pour déposer une couche mince donnée.
- [0071] Les cellules de dépôt peuvent utiliser des méthodes de dépôt telles que la pulvérisation assistée par champ magnétique (également appelée pulvérisation magnétron), le dépôt assisté par faisceau d'ions (IBAD), l'évaporation, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD), etc.
- [0072] Le procédé de dépôts par pulvérisation assistée par champ magnétique sont particulièrement utilisés. Les conditions de dépôt de couches sont largement documentées dans la littérature, par exemple dans les demandes de brevet WO2012/093238 A1 et WO2017/00602 A1.
- [0073] Selon un troisième aspect de l'invention, il est fourni un procédé de fabrication d'un substrat transparent selon le premier aspect de l'invention, tel que la couche absorbante d'oxyde de tungstène est déposée par une méthode de pulvérisation cathodique magnétron à l'aide d'une cible en oxyde de tungstène dopé à l'aide d'un élément chimique choisi parmi les éléments chimiques du groupe 1 selon la nomenclature de l'IUPAC.
- [0074] La cible en oxyde de tungstène peut notamment contenir un ou plusieurs éléments dopants dans les proportions telles que décrites pour la couche d'oxyde de tungstène dopé dans certains modes de réalisation du premier aspect de l'invention.
- [0075] La couche absorbante d'oxyde de tungstène peut être déposée par pulvérisation ca-

thodique à l'aide de la cible susmentionnée sous une atmosphère de dépôt composée de 60 à 100 % d'argon et 0 à 40 % de dioxygène, de préférence de 70 à 85% d'argon et de 15 à 30% de dioxygène.

- [0076] La couche absorbante d'oxyde de tungstène peut être déposée sous une pression comprise entre 1 à 15mTorr, de préférence de 3 à 10mTorr.
- [0077] De préférence, le dépôt peut être réalisé à froid, c'est-à-dire à une température inférieure à 100°C, notamment comprise entre 20°C et 60°C, pour le substrat.
- [0078] Le dépôt peut également être réalisée à chaud, notamment à une température comprise entre 100°C et 400°C.
- [0079] Selon des modes particuliers de réalisation, le substrat 1000, après dépôt de l'empilement 1001, peut subir un traitement thermique de recuit. La température de recuit peut être comprise entre 450°C et 800°C, en particulier entre 550°C et 750°C, voire entre 600°C et 700°C. La durée de recuit peut être entre 5min et 30min, en particulier entre 5min et 20min, voire entre 5min et 10min.
- [0080] Le substrat transparent selon le premier aspect de l'invention et le vitrage feuilleté selon le deuxième aspect sont particulièrement adaptés pour des applications de vitrages pour véhicules automobiles. Ils peuvent également être adaptés à certaines applications de vitrages pour bâtiment, notamment en tant que vitrages feuilletés.
- [0081] Tous les modes de réalisation décrits, qu'ils concernent le premier ou deuxième aspect de l'invention, peuvent être combinés entre eux sans modification ou adaptation particulière. Dans l'éventualité où des incompatibilités techniques apparaîtraient lors de la mise œuvre d'une de ces combinaisons, il est à la portée de l'homme du métier de pouvoir les résoudre à l'aide de ses connaissances sans que cela ne requiert des efforts indus, notamment par la mise en œuvre d'un programme de recherche.

Exemples

- [0082] Les caractéristiques et avantages de la présente invention sont illustrés par les exemples non limitatifs décrits ci-après.
- [0083] Un premier exemple Ex1 de substrat selon le premier aspect de l'invention et trois contre-exemples CEx1, CEx2 et CEx3 non conformes à l'invention sont décrits dans le tableau 1 qui indique la composition et l'épaisseur exprimée en nanomètre des différentes couches. Les nombres dans la première colonne correspondent aux références des figures.
- [0084] Dans l'exemple Ex1 et les trois contre-exemples CE1, CE2 et CE3, le substrat transparent est un verre silico-sodo-calcique d'une épaisseur 4mm commercialisé sous la marque Planiclear®.

[0085]

Tab. 1		E1	CE1	CE2	CE3

1004	Si ₃ N ₄ x	10	-	-	10
1003	CWO	100	100	100	100
1002	Si ₃ N ₄	10	-	10	-
1000	verre	4mm	4mm	4mm	4mm

- [0086] La couche absorbante d'oxyde de tungstène (CWO) comprend l'élément dopant césium (Cs). Le rapport molaire du césium sur le tungstène est d'environ 0,05-0,1. La couche absorbante déposée par pulvérisation cathodique magnétron à l'aide d'une cible d'oxyde de tungstène dopée au césium sous une atmosphère comprenant entre 10% et 20% de dioxygène à une pression de 4mTorr.
- [0087] La ou les couches de nitrure de silicium, Si₃N₄, sont déposées à l'aide d'une cible Si:Al 8 wt% à 5µbar sous une atmosphère dépourvue de dioxygène et sous flux d'azote à 14 sccm.
- [0088] Après dépôt des couches minces, les substrats ont subi un traitement thermique de recuit à 650°C sous air pendant 10 min.
- [0089] Les spectres de transmission optique de l'exemple E1 et des trois exemples CE1, CE2 et CE3 ont été mesurées et/ou calculés conformément à la norme ISO 13837:2021. Ils sont représentés sur la [Fig.5].
- [0090] Les trois contre-exemples CE1, CE2 et CE3 présentent une transmission lumineuse élevée à la fois dans le visible dans l'infrarouge. Autrement dit, la couche à base d'oxyde de tungstène dopée au césium ne présente peu absorption dans le domaine infrarouge. Les trois contre-exemples ne présentent aucune propriété de « contrôle solaire ».
- [0091] Au contraire, l'exemple E1 de substrat selon l'invention présente une transmission lumineuse élevée dans le domaine visible, et réduite dans le domaine infrarouge. Autrement dit, la couche à base d'oxyde de tungstène dopée au césium présente une absorption élevée dans le domaine infrarouge. L'exemple E1 présente une propriété de « contrôle solaire ».
- [0092] Deux autres exemples E4 et E5 de substrats selon le premier aspect de l'invention sont décrits dans le tableau 2 qui indique la composition et l'épaisseur exprimée en nanomètre des différentes couches. Les nombres dans la première colonne correspondent aux références des figures.

[0093]

Tab. 1		E2	E3	E4	E5	E6	E7
1004	Si ₃ N ₄ x	47	47	5	30	31	5

1003	CWO	104	49	109	53	24	8
1002	Si ₃ N ₄	18	56	18	49	28	37
1000	verre	1,6mm	1,6mm	1,6mm	1,6mm	1.6mm	1.6mm

- [0094] Dans les exemples E2, E3, E4, E5, E6 et E7, le substrat transparent est un verre silico-sodo-calcique de 1,6mm commercialisé sous la marque Planiclear®. La couche absorbante d'oxyde de tungstène (CWO) comprend l'élément dopant césium (Cs). Le rapport molaire du césium sur le tungstène est d'environ 0,05-0,1.
- [0095] La couche absorbante a été déposée par pulvérisation cathodique magnétron à l'aide d'une cible d'oxyde de tungstène dopée au césium sous une atmosphère comprenant 20% de dioxygène à une pression de 4mTorr pour les exemples E2, E4 et E6, et sous atmosphère comprenant 10% de dioxygène à une pression de 4mTorr pour E3, E5, et E7
- [0096] La ou les couches de nitrure de silicium, Si₃N₄, sont déposées à l'aide d'une cible Si:Al 8 wt% à 5µbar sous une atmosphère dépourvue de dioxygène et sous flux d'azote à 14 sccm.
- [0097] Après dépôt des couches minces, les substrats ont subi un traitement thermique de recuit à 650°C sous air pendant 10 min.
- [0098] La transmission lumineuse, TL et la « transmittance solaire directe », TE, ont été mesurés et/ou calculés selon la norme ISO 13837:2021.
- [0099] La « sélectivité solaire », SE, défini comme le rapport, TL/TE, de la transmission lumineuse TL sur la transmittance solaire directe TE, a également été calculé. Les résultats pour les exemples E4 et E5 sont décrits dans le tableau 4 et représentés sur la [Fig.6].
- [0100] A des fins de comparaison, le tableau 4 et la [Fig.6] regroupent également les valeurs transmission lumineuse, TL, de transmittance solaire, TE et de sélectivité solaire, SE, pour les contre-exemples CE4, CE5, CE6, CE7, CE8 correspondant respectivement aux exemples 1, 2, 3, 8 et 9 des substrats décrits dans la demande JP H0812378 A [NISSAN MOTOR] 16.01.1996. Les caractéristiques des contre-exemples sont reportées dans le tableau 3. Les nombres dans la première colonne correspondent aux références des figures.

[0101]

Tab. 3	CE4	CE5	CE6	CE7	CE8
N° exemple JP H0812378 A	1	2	3	8	9
1004	SiO ₂ 50nm	SiO ₂ 10nm	SiO ₂ 30nm	TiO ₂ 15nm	TiO ₂ 20nm

1003	WO 80nm	SiWO 90nm	SiWO 90nm	SiWO 100nm	SiWO 25nm
1002	SiO2 100nm	SiO2 10nm	SiO2 20nm	TiO2 15nm	TiO2 25nm
1000	verre	verre	verre	verre	verre

[0102] Pour tous les contre-exemples CE4, CE5, CE6, CE7, CE8, le substrat est un verre minéral transparent. Dans le contre-exemple CE4, la couche absorbante est une couche d'oxyde de tungstène ne comprenant aucun dopant. Dans les contre-exemples CE5 à CE8, la couche absorbante est une couche d'oxyde de tungstène comprenant le silicium comme dopant avec un ratio Si :W de 0,1 :1 pour les contre-exemples CE5 et CE6 et un ratio Si :W de 0,2 :1 pour les contre-exemples CE7 et CE8. Les modules diélectriques sont constitués d'une seule couche de SiO2 pour les contre-exemples CE4 à CE6, et d'une seule couche de TiO2 pour les contre-exemples CE7 à CE8.

[0103]

Tab. 4	E4	E5	CE4	CE5	CE6	CE7	CE8
TL (%)	73	73	78	80	75	79	77
TE (%)	50	52	58	60	45	58	46
SE	1,47	1,39	1,34	1,33	1,67	1,36	1,67

[0104] Les résultats du tableau 4 et de la [Fig.6] montrent que les exemples E4 et E5 selon le premier aspect de l'invention présentent une meilleure sélectivité solaire, SE, par rapport aux contre-exemples CE4, CE5 et CE7 tout en préservant une transmission lumineuse supérieure à 70%.

[0105] La comparaison des contre-exemples CE5 et CE6, d'une part, et des contre-exemples CE7 et CE8, d'autre part, montre que leur transmission solaire directe, TE, varie fortement quand les épaisseurs des couches minces, notamment celles contenus dans les modules diélectriques varient très peu. Les propriétés de sélectivité solaire des contre-exemples sont donc très sensibles à de faibles variations des épaisseurs des couches.

[0106] Quatre exemples EV1, EV2, EV3 et EV4 de vitrage feuilleté selon le deuxième aspect de l'invention ont été réalisés à partir des substrats des exemples E2, E3, E6 et E7. Un contre-exemple CEV1 de vitrage feuilleté a également été réalisé à partir du substrat de l'exemple CE1. L'ensemble de ces exemples et contre-exemples sont

décrits dans le tableau 5. Les nombres dans la première colonne correspondent aux références des figures.

[0107]

Tab. 5	EV1	EV2	EV3	EV4	CEV1	CEV2	CEV3
4002	PLC 2,1	PLC 2,1	TSA3+ 2,1	TSA3+ 2,1	PLC 2,1	TSA3+ 2,1	TSA5+ 2,1
4001	PVB 0,76mm	PVB 0,76mm	PVB 0,76m m	PVB 0,76m m	PVB 0,76m m	PVB 0,76m m	PVB 0,76m m
1000 / 1001	E2	E3	E6	E7	CE1	PLC 1,6	PLC 1,6

[0108] Pour chacun des exemples EV1 à EV4 et pour le contre-exemple CEV1, l'intercalaire 4001 de feuilletage est un intercalaire PVB d'une épaisseur de 0,76mm. Le second substrat 4002 est un verre minéral silico-sodo-calcique d'une épaisseur de 2,1 mm commercialisé sous la marque Planiclear® (PLC 2,1) pour les exemples EV1, EV2 et le contre-exemple CEV1. Pour les exemples EV3 et EV4, les seconds substrats sont respectivement deux verres minéraux silico-sodo-calcique teintés dans la masse d'une épaisseur de 2,1 mm et commercialisés sous la dénomination TSA3+, TSA5+ pour les exemples EV3 et EV4.

[0109] Le tableau 5 décrit également deux contre-exemples CEV2 et CEV3 qui ne comprennent aucun empilement de couches minces. Ces deux contre-exemples sont des exemples de référence correspondant à des vitrages feuilletés couramment utilisés dans le domaine automobile.

[0110] La transmission lumineuse, TL, la « transmittance solaire directe », TE, et le « facteur solaire », TTS (ou T_{TS}) ont mesurés et/ou calculés selon la norme ISO 13837:2021 pour chaque exemple et contre-exemple.

[0111] La « sélectivité », s, défini comme le rapport, TL/TTS, de la transmission lumineuse, TL, sur le facteur solaire TTS, et la « sélectivité solaire », SE, défini comme le rapport, TL/TE, de la transmission lumineuse TL sur la transmittance solaire directe, TE, ont été calculés pour chaque exemple et contre-exemple à partir des paramètres mesurés et/ou calculés précédemment.

[0112] Pour chaque exemple et contre-exemple, les paramètres colorimétriques a^* et b^* ont été mesurés et/ou calculés en transmission (a^*T , b^*T) et en réflexion externe (a^*R_{ext} , b^*R_{ext}) dans l'espace chromatique $L^*a^*b^*$ CIE 1976 selon la norme ISO 11664-4:2019 avec un illuminant D65 et un champ visuel de 2° ou 10° pour l'observateur de référence. La caractéristique a^* est la position chromatique sur un axe vert-rouge (entre -500 et 500), et b^* la position chromatique sur un axe bleu-jaune

(entre -200 et 200).

[0113] L'ensemble des résultats de mesure et/ou de calcul sont regroupés dans le tableau 6.

[0114]

Tab. 6	EV1	EV2	EV3	EV4	CEV1	CEV2	CEV3
TL	70,9	69,7	69,7	70,1	83,8	78,6	73,2
TE	50,7	51,1	46,6	47,7	76,1	55,0	47,0
SE	1,40	1,36	1,50	1,47	1,10	1,43	1,56
TTS	61,7	61,8	59,1	59,9	79,7	65,3	59,6
s	1,15	1,13	1,18	1,17	1,05	1,20	1,23
a*T	-2,9	-3,9	-5,5	-5,5	0,9	-5,1	-6,7
b*T	-6,1	1,9	0,9	3,6	4,8	2,3	3,9
Rext	10,5	8,9	11,8	11,6	13,3	7,2	6,8
a*Rext	-9,4	-5,4	-5,1	-4,5	-8,2	-1,9	-2,3
b*Rext	-5,3	-4,8	0,9	-2,8	-3,9	0,3	0,7

[0115] Le tableau 6 montre que les quatre exemples EV1 à EV4 selon le deuxième aspect de l'invention permettent un gain jusqu'à plus de 35% sur la sélectivité solaire, SE, par rapport au contre-exemple CEV1. Ce gain illustre l'effet synergique de la combinaison de la couche absorbante à base d'oxyde de tungstène avec les deux modules diélectriques adjacents, notamment lorsqu'ils comprennent et/ou sont constitués de couches minces à base de nitrure de silicium.

[0116] Les valeurs de transmission lumineuse, TL et de facteur solaire, TTS, sont représentées sur la [Fig.7] pour les exemples EV1 à EV4 (cercles pleins), le contre-exemple CEV1 (cercle vide), et les contre-exemples CEV2 et CEV3 (carrés vides). Sur ce graphique sont également représentés les seuils de sélectivité, $s = 1,0$; $s = 1,1$, $s = 1,2$ et $s = 1,3$ comme guides pour les yeux.

[0117] La [Fig.7] montre que les quatre exemples EV1 à EV4 selon le deuxième aspect de l'invention ont un gain jusqu'à plus de 10% sur la sélectivité tout en maintenant un niveau de transmission lumineuse suffisante, environ 70%, par rapport au contre-exemple CEV1. La figure montre également que ces mêmes quatre exemples EV1 à EV4 permettent d'atteindre des niveaux de sélectivité et de transmission lumineuses comparables aux contre-exemples CEV2 et CEV3 correspondant à des vitrages feuilletés usuels comprenant un verre minéral teinté.

[0118] Il convient de noter que les exemples EV3 et EV4 permettent d'atteindre des niveaux

de sélectivité et de transmission lumineuse équivalents aux exemples EV1 et EV2 avec une épaisseur plus réduite pour la couche absorbante à base d'oxyde de tungstène. Il s'agit ici d'un effet synergique entre ladite couche absorbante à base d'oxyde de tungstène et l'utilisation d'un second substrat teinté.

- [0119] Les valeurs des paramètres de couleur a^* , b^* sont représentées sur la [Fig.8] pour les exemples EV1 à EV4 (figurés pleins) et les contre-exemples CEV1 à CEV3 (figurés vides). Les paramètres de couleur en transmission a^*T , b^*T sont représentés par des carrés et les paramètres en réflexion en face extérieure a^*R_{ext} , b^*R_{ext} sont représentés par des triangles.
- [0120] En transmission, les exemples EV1 à EV4, et plus particulièrement les exemples EV2 à EV4 présentent des paramètres a^*T et b^*T comparables à ceux des contre-exemples CEV2 et CEV3 de vitrage feuilleté de référence. Au contraire, le contre-exemple CEV1 présente des paramètres a^*T et b^*T décalés vers le rouge et le jaune.
- [0121] En réflexion, les exemples EV1 à EV4, et plus particulièrement les exemples EV2 à EV4 présentent des paramètres a^*R et b^*R comparables à ceux des contre-exemples CEV2 et CEV3 de vitrage feuilleté de référence. Au contraire, le contre-exemple CEV1 présente des paramètres a^*R et b^*R décalés vers le vert et le bleu.
- [0122] Ces exemples illustrent très clairement les avantages des substrats de l'invention, à savoir qu'ils possèdent facteur solaire réduit, une sélectivité plus élevée, et présentent une couleur compatible avec les applications automobiles.

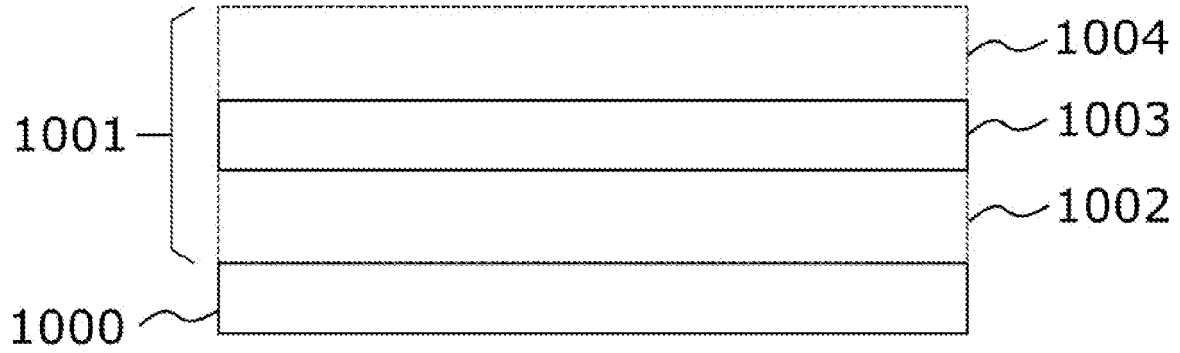
Revendications

- [Revendication 1] Substrat transparent (1000) muni sur une de ses surfaces principales d'un empilement (1001) de couches minces, ledit empilement (1001) de couches est constitué des couches suivantes en partant du substrat (1000) :
- un premier module diélectrique (1002) d'une ou plusieurs couches minces ;
 - une couche absorbante (1003) d'oxyde de tungstène ;
 - un deuxième module diélectrique (1004) d'une ou plusieurs couches minces ;
- dans lequel l'oxyde de tungstène comprend au moins un élément dopant sélectionné parmi les éléments chimiques du groupe 1 selon la nomenclature de l'IUPAC.
- [Revendication 2] Substrat (1000) selon la revendication 1, tel que la couche absorbante (1003) d'oxyde de tungstène comprend l'élément dopant ou plusieurs éléments dopants dans des proportions telles que le rapport molaire dudit élément sur le tungstène ou la somme des rapports molaires de chaque élément sur le tungstène est compris entre 0,01 et 1, de préférence entre 0,01 et 0,6, voire entre 0,02 et 0,3.
- [Revendication 3] Substrat (1000) selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, tel que la couche absorbante (1003) d'oxyde de tungstène comprend au moins un élément dopant sélectionné parmi l'hydrogène, le lithium, le sodium, le potassium et le césium.
- [Revendication 4] Substrat (1000) selon la revendication 3, tel que la couche absorbante (1003) d'oxyde de tungstène comprend le césium comme élément dopant, et le rapport molaire du césium sur le tungstène est compris entre 0,01 et 1, de préférence entre 0,01 et 0,4.
- [Revendication 5] Substrat (1000) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, tel que l'épaisseur de la couche absorbante (1003) d'oxyde de tungstène est comprise entre 6 et 350 nm, de préférence entre 20 et 250 nm, voire entre 40 et 200 nm.
- [Revendication 6] Substrat (1000) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, tel que le premier module diélectrique (1002) et/ou le deuxième module diélectrique (1004) comprennent une ou plusieurs couches à base de nitrure et/ou d'oxyde, de préférence à base d'oxyde de zinc et d'étain, d'oxyde de zinc, d'oxyde de titane, d'oxyde de zirconium, de nitrure d'aluminium, de nitrure silicium et de zirconium ou nitrure de silicium

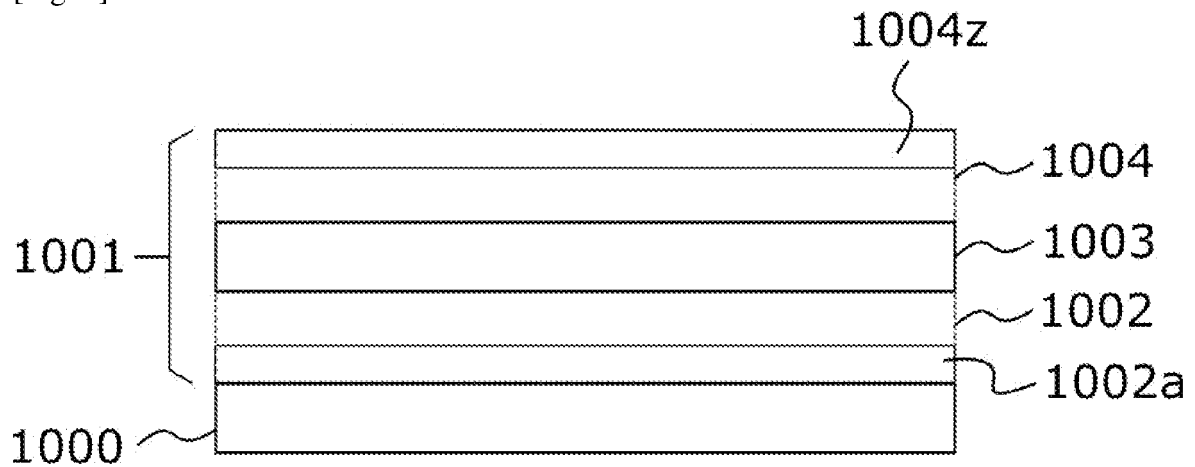
- éventuellement dopé par l'aluminium, le zirconium et/ou le bore.
- [Revendication 7] Substrat (1000) selon la revendication 6, tel que la première couche (1002a) du premier module diélectrique (1002) et la dernière couche (1004z) du deuxième module diélectrique (1004) sont des couches à base de nitrure, de préférence à base de nitrure d'aluminium, de nitrure silicium et de zirconium ou nitrure de silicium éventuellement dopé par l'aluminium, le zirconium et/ou le bore.
- [Revendication 8] Substrat (1000) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, tel que la dernière couche (1002z) du premier module diélectrique (1002) située sous et en contact avec la couche absorbante (1003) à base d'oxyde de tungstène et la première couche (1004a) du deuxième module diélectrique (1004) située sur et en contact avec la couche absorbante (1003) à base d'oxyde de tungstène sont à base de nitrure, de préférence à base de nitrure d'aluminium, de nitrure silicium et de zirconium ou nitrure de silicium éventuellement dopé par l'aluminium, le zirconium et/ou le bore.
- [Revendication 9] Substrat (1000) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, tel que le premier module diélectrique (1002) et/ou le deuxième module diélectrique (1004) sont constitués de couches à base de nitrure, de préférence à base de nitrure d'aluminium, de nitrure silicium et de zirconium ou nitrure de silicium éventuellement dopé par l'aluminium, le zirconium et/ou le bore.
- [Revendication 10] Verre feuilleté (4000) comprenant un premier substrat transparent (1000) selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, un intercalaire (4001) de feuilletage et un deuxième substrat transparent (4002), tel que le premier substrat transparent (1000) et le deuxième substrats transparent (4002) sont en contact adhésif avec l'intercalaire (4001) de feuilletage et l'empilement (1001) de couches minces du premier substrat transparent (1000) est en contact avec l'intercalaire (4001) de feuilletage.
- [Revendication 11] Vitrage feuilleté (4000) selon la revendication 10, tel que l'un des deux substrats (1000, 4002) est un verre teinté dans la masse.
- [Revendication 12] Procédé de fabrication d'un substrat transparent (1000) selon l'une quelconque de revendications 1 à 9, tel que la couche absorbante (1003) d'oxyde de tungstène est déposée par une méthode de pulvérisation cathodique magnétron à l'aide d'une cible en oxyde de tungstène dopé l'aide d'un élément chimique choisi parmi les éléments chimiques du groupe 1 selon la nomenclature de l'IUPAC.

- [Revendication 13] Procédé de fabrication selon la revendication 12, tel que la couche absorbante (1003) d'oxyde de tungstène est déposée à une température de substrat inférieure à 100°C, de préférence comprise entre 20 et 60°C.
- [Revendication 14] Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 12 à 13, tel que la couche absorbante (1003) à base d'oxyde de tungstène est déposée dans une atmosphère de dépôt composée de 60 à 100 % d'argon et 0 à 40 % de dioxygène, de préférence de 70 à 85% d'argon et de 15 à 30% de dioxygène.
- [Revendication 15] Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, tel que la couche absorbante (1003) d'oxyde de tungstène est déposée à une pression comprise entre 1 et 15 mTorr, de préférence entre 3 et 10 mTorr.

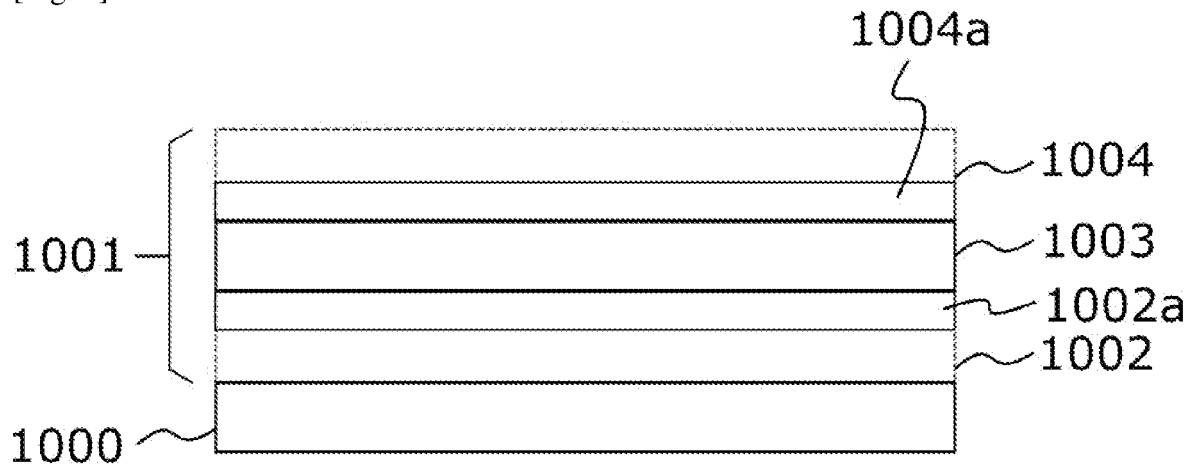
[Fig. 1]

**Fig. 1**

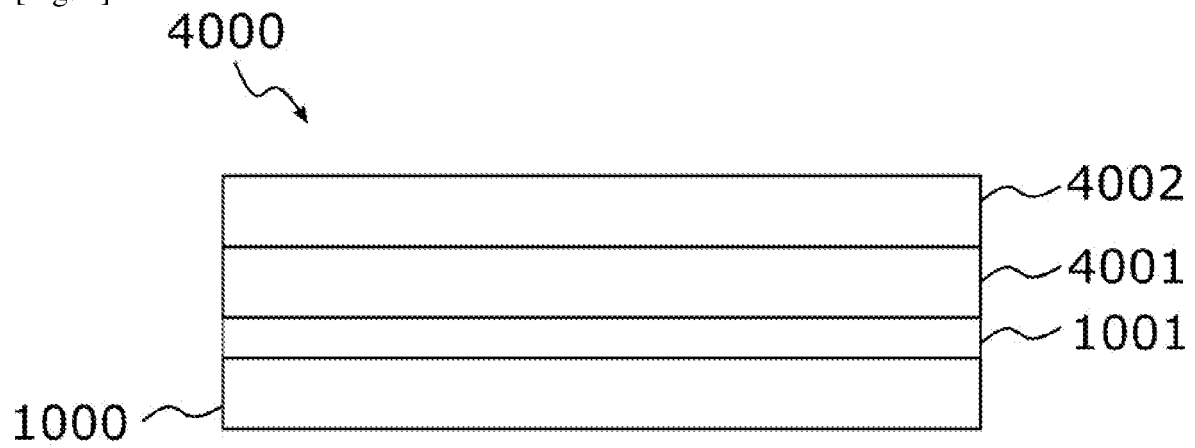
[Fig. 2]

**Fig. 2**

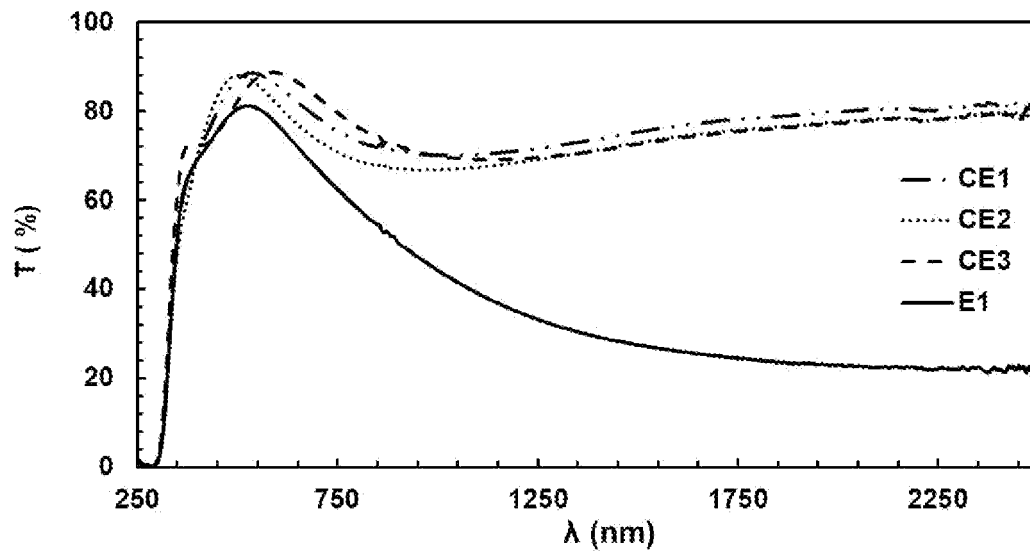
[Fig. 3]

**Fig. 3**

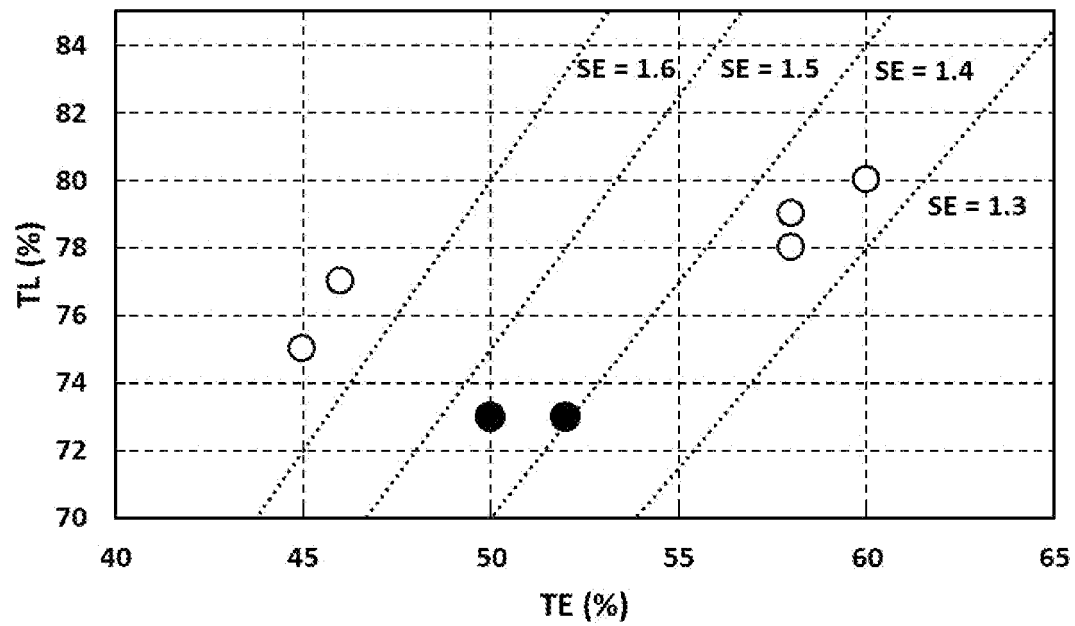
[Fig. 4]

**Fig. 4**

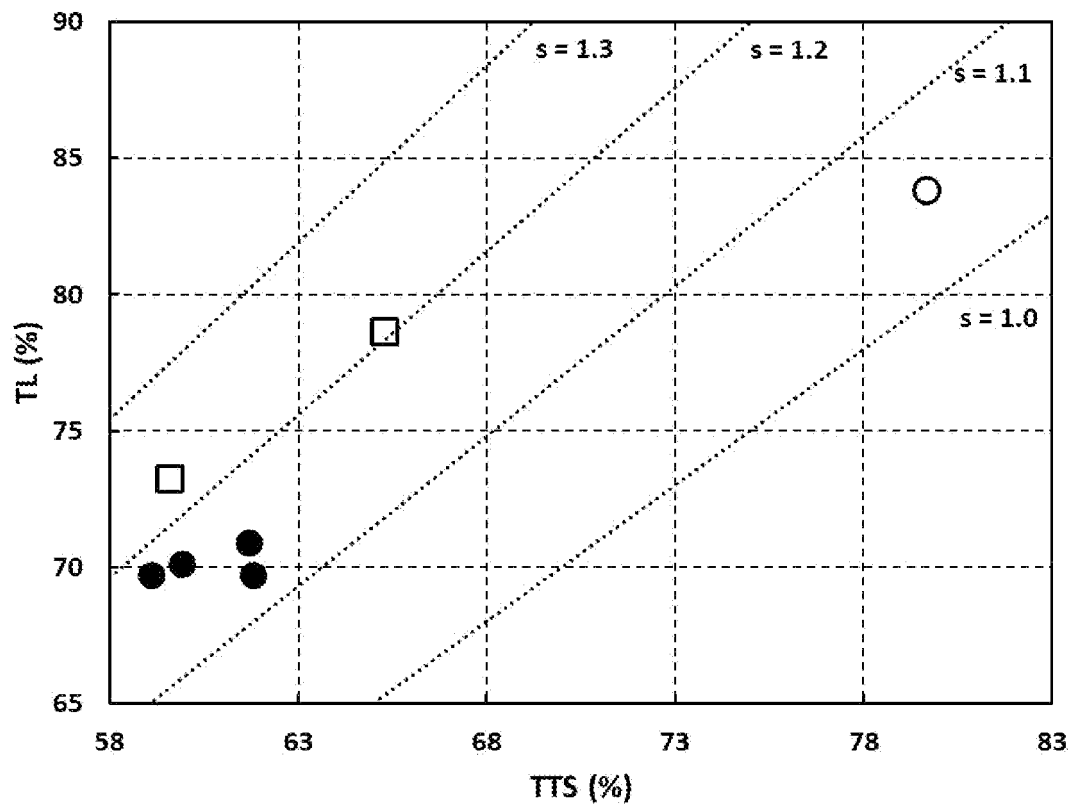
[Fig. 5]

Fig. 5

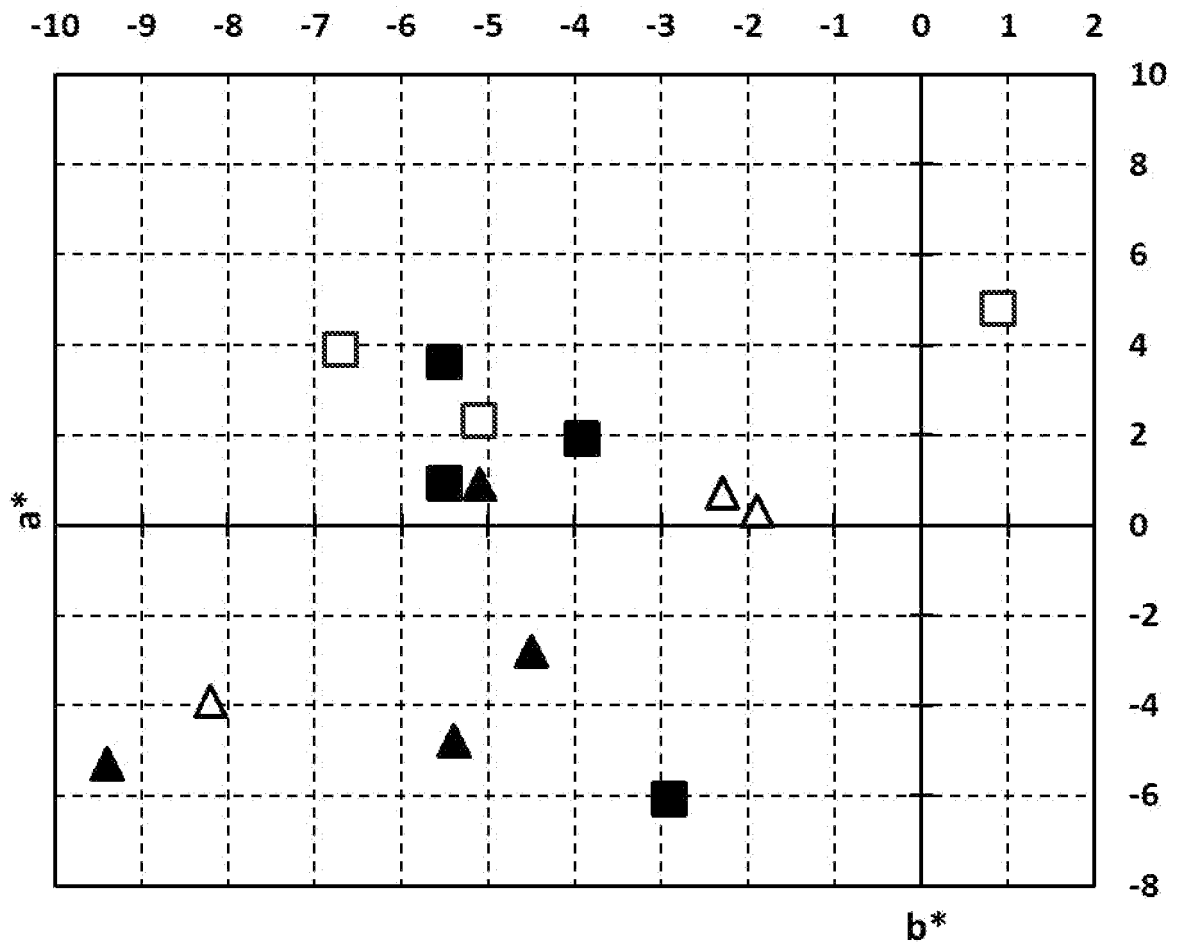
[Fig. 6]

Fig. 6

[Fig. 7]

Fig. 7

[Fig. 8]

Fig. 8

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

EP 1 013 619 A1 (GLAVERBEL [BE])
28 juin 2000 (2000-06-28)

EP 0 994 081 A1 (GLAVERBEL [BE])
19 avril 2000 (2000-04-19)

WO 2007/016069 A2 (PILKINGTON NORTH
AMERICA INC [US]; STRICKLER DAVID A [US]
ET AL.) 8 février 2007 (2007-02-08)

JP H08 12378 A (NISSAN MOTOR)
16 janvier 1996 (1996-01-16)

CN 107 651 860 A (SHANGHAI INST CERAMICS
CAS) 2 février 2018 (2018-02-02)

US 2019/162886 A1 (LU HORNG-HWA [TW] ET
AL) 30 mai 2019 (2019-05-30)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT