RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 484 992**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 81 11893**

(54) **Procédé et dispositif destiné à la formation d'un revêtement de métal ou de composé métallique sur une face d'un ruban de verre.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). **C 03 C 17/27.**

(22) Date de dépôt..... 15 juin 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Grande-Bretagne, brevet d'invention, 20 juin 1980, n° 80 20 166, au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 52 du 24-12-1981.

(71) Déposant : BFG GLASSGROUP, groupement d'intérêt économique régi par l'ordonnance française du 23 septembre 1967, résidant en France.

(72) Invention de : Robert Van Laethem et Robert Terneu.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Jacques Antoine,
6, rue du Vallon, 94210 La Varenne-Saint-Hilaire.

La présente invention concerne un procédé de formation d'un revêtement de métal ou de composé métallique sur une face d'un ruban de verre chaud venant d'être formé, pendant son déplacement depuis une installation de formage de verre plat, par mise en contact de cette face, à un poste de revêtement, avec un ou des milieu(x) fluide(s) comprenant une ou des substance(s) à partir de laquelle ou desquelles le revêtement de métal ou de composé métallique est formé sur cette face.

On utilise des procédés de ce type par exemple pour former des revêtements superficiels qui modifient la couleur apparente du verre et/ou qui confèrent toute autre propriété voulue vis-à-vis du rayonnement incident, par exemple la propriété de réfléchir l'infrarouge.

Dans certains de ces procédés, la(les) substance(s) à partir de laquelle(desquelles) le revêtement voulu est formé est(sont) fournie(s) en phase liquide, par exemple par pulvérisation. Dans d'autres cas, la(les) substance(s) est(sont) fournie(s) en phase vapeur.

Des procédés tels que ceux mentionnés sont particulièrement utiles pour former des revêtements d'oxyde métallique de bonne qualité sur des rubans de verre pendant leur déplacement depuis l'installation de formage de verre plat, par exemple une machine d'étirage ou une cuve de flottage. Le revêtement d'oxyde métallique peut être formé par pulvérisation, sur le ruban de verre, d'une solution d'un composé métallique à partir duquel l'oxyde métallique est formé in situ par réaction chimique ou par décomposition, par exemple par pyrolyse, au contact du ruban chaud. Un exemple spécifique est la formation d'un revêtement d'oxyde d'étain par pulvérisation d'une solution de chlorure d'étain, avec ou sans d'autres ingrédients. Un tel revêtement d'oxyde métallique peut aussi être formé par contact du ruban chaud avec un courant de composé métallique vaporisé, par exemple un composé d'étain vaporisé, et un courant d'oxygène ou de gaz contenant de l'oxygène pour susciter une réaction d'oxydation avec formation du revêtement d'oxyde métallique voulu sur le ruban. Des procédés tels que ceux mentionnés peuvent être également utilisés pour former des revêtements d'autres composés métalliques, par exemple pour former un revêtement de borure, de sulfure, de nitrure, de carbure ou d'arséniure métallique

par réaction d'un composé métallique ou organométallique correspondant, avec un composé halogéné de bore, H_2S, NH_3, CH_4, ou un composé contenant de l'arsénic, en l'absence d'oxygène. Des revêtements métalliques peuvent être formés par mise en contact du ruban de verre, en atmosphère réductrice ou au moins en l'absence d'oxygène, avec un carbonyle métallique, par exemple du nickel carbonyle, qui se décompose sous l'action de la chaleur fournie par le ruban chaud.

Il n'est pas facile de former des revêtements satisfaisant aux normes de qualité élevées que le marché exige parfois. Un problème important que l'on rencontre est celui du contrôle de l'épaisseur du revêtement, pour qu'il réponde aux normes données. L'épaisseur du revêtement se formant sur toute région de la surface du ruban de verre est susceptible d'être influencée par différents facteurs. Ceux-ci comprennent non seulement le débit du(des) milieu(x) fluide(s) alimentant le poste de revêtement, mais aussi les conditions de température à ce poste. Les conditions de température du verre au poste de revêtement sont évidemment déterminées d'abord par la température à laquelle le verre est chauffé dans l'installation de formage de verre plat, qui, à son tour, dépend du type d'installation et des caractéristiques requises pour le ruban.

La température du verre au poste de revêtement est susceptible de varier au cours du temps et d'une partie du ruban à une autre. De telles différences de température peuvent se produire par exemple en raison d'un changement opéré sur l'épaisseur et/ou sur la vitesse du ruban de verre, ou en raison de l'influence de courants de convection circulant au-dessus et autour du ruban de verre. Des différences de la température du ruban de verre au cours du temps ou au travers du ruban peuvent dans une certaine mesure être compensées en modifiant la température d'alimentation du(des) milieu(x) fluide(s) de revêtement au poste de revêtement, mais il n'est pas toujours facile et dans certains cas il n'est pas possible que l'épaisseur du revêtement soit influencée suffisamment rapidement ou au degré voulu, de cette manière.

Un des objets de la présente invention est de fournir un procédé de revêtement dans lequel la température du ruban de verre est influencée de manière commode et d'une façon qui favorise la for-

mation d'un revêtement de l'épaisseur voulue.

La présente invention fournit un procédé de formation d'un revêtement de métal ou de composé métallique sur une face d'un ruban de verre chaud venant d'être formé, pendant son déplacement depuis une installation de formage de verre plat, par mise en contact de cette face, à un poste de revêtement, avec un ou des milieu(x) fluide(s) comprenant une ou des substance(s) à partir de laquelle ou desquelles le revêtement de métal ou de composé métallique est formé sur cette face, caractérisé en ce que, en préparation à la formation du revêtement, le verre est conditionné thermiquement à un poste de conditionnement thermique situé entre l'installation de formage du verre et le poste de revêtement, de manière à éliminer ou réduire les gradients de température au travers de la largeur du ruban à revêtir.

La "largeur du ruban à revêtir" peut être la largeur totale du ruban ou une largeur moindre, par exemple une partie centrale de la largeur du ruban située entre deux bandes marginales que l'on laisse nues.

La réduction ou l'élimination des gradients de température au travers du ruban de verre au poste de conditionnement thermique a pour effet indirect de réduire ou d'éviter des variations de l'épaisseur du revêtement transversalement au ruban.

La température du ruban de verre varie habituellement au travers de la largeur du ruban. Les régions latérales du ruban tendent à se refroidir plus vite que la partie médiane de sa largeur, avec la conséquence que l'épaisseur du revêtement formé au poste de revêtement a tendance à augmenter ou à diminuer depuis les bords latéraux du ruban vers son axe longitudinal, selon le type de composition de revêtement utilisé.

Pour cette raison, dans certaines formes de réalisation de l'invention, le conditionnement thermique que l'on fait subir au ruban consiste en un refroidissement de la partie médiane de sa largeur jusqu'à ou vers la température des bords latéraux de la largeur à revêtir. En variante, le rayonnement thermique de la partie médiane peut être réfléchi vers les bords pour réduire la perte calorifique à ces parties latérales.

On préfère cependant que le poste de conditionnement

thermique soit un poste de chauffage qui est contrôlé de manière que une ou plusieurs parties de la largeur du ruban soi(en)t chauffée(s) sélectivement ou de façon différentielle. Cette disposition présente l'avantage de permettre une plus grande latitude dans le choix de l'emplacement des postes de revêtement et de conditionnement thermique, en particulier de façon que si une température de ruban élevée est nécessaire pour l'opération de revêtement considéré, ces postes ne nécessitent pas d'être placés inopportunnément près de l'installation de formage du ruban elle-même.

Lorsqu'on réalise l'invention, la distribution de chaleur au poste de chauffage peut être telle que chaque partie de la largeur du ruban à revêtir arrive au poste de revêtement, avec une température appropriée à la formation d'un revêtement d'épaisseur voulue dans les conditions règnant au poste de revêtement. Le chauffage offre l'avantage d'un contrôle facile grâce auquel on peut contrôler l'épaisseur du revêtement formé sur le ruban de verre, si nécessaire sur la totalité de la largeur du revêtement. Le contrôle de la température peut être exercé sans affecter les conditions de formation du ruban de verre. Le procédé selon l'invention peut, par exemple, être mis en oeuvre dans une installation de production de verre flotté ou de production de verre à vitre utilisant une machine d'étirage du type Libbey-Owens.

Dans certains procédés selon l'invention, de la chaleur est fournie, au poste de chauffage, de manière à chauffer seulement les parties marginales de la largeur du ruban à revêtir. En conséquence, le verre est amené à une température uniforme ou plus uniforme au travers de la largeur du ruban, en préparation au revêtement et substantiellement sans affecter l'épaisseur du revêtement dans la partie centrale de la largeur du ruban.

Dans d'autres procédés selon l'invention, de la chaleur est fournie, au poste de chauffage, de façon que la totalité de la largeur du ruban à revêtir soit chauffée mais à un niveau qui varie transversalement au ruban. Dans de tels procédés, le chauffage évite ou réduit les variations transversales au ruban de l'épaisseur du revêtement tout en modifiant l'épaisseur moyenne du revêtement.

Avantageusement, de la chaleur est fournie au verre, au poste de chauffage entièrement ou principalement à partir d'un ou

plusieurs élément(s) radiant(s). Par exemple, le verre peut être chauffé, au poste de chauffage, par des éléments radiants ayant une température de corps noir supérieure à 1.000°C. On utilise de préférence un/des élément(s) radiant(s) chauffé(s) au gaz. On peut utiliser cependant des éléments radiants du type à résistance électrique. En variante, on peut utiliser des brûleurs à fuel combustible. Des réflecteurs de chaleur peuvent être prévus pour diriger le rayonnement thermique en direction du ruban de verre.

Dans certaines formes de réalisation de l'invention, de la chaleur est fournie, au poste de chauffage, entièrement ou principalement en introduisant dans l'ambiance surmontant le ruban de verre, du gaz préchauffé provenant d'une source extérieure. Ce mode de chauffage offre l'avantage d'éviter de devoir placer et alimenter des éléments chauffants dans le voisinage du parcours du ruban de verre. Le gaz préchauffé peut être introduit dans l'ambiance surmontant le ruban par différents orifices ou différentes séries d'orifices situées respectivement au-dessus des différentes parties du ruban à chauffer.

On peut utiliser une combinaison de différentes sortes de chauffages pour chauffer le ruban de verre au poste de chauffage. Par exemple on peut utiliser des éléments radiants en combinaison avec introduction de gaz préchauffé dans l'ambiance surmontant le ruban.

De préférence, un écran transversal surmonte le parcours du ruban, entre les postes de revêtement et de conditionnement thermique. Un tel écran transversal, servant comme limite aval du poste de conditionnement thermique (la direction aval étant la direction de déplacement du ruban de verre), facilite l'obtention d'un conditionnement thermique prédéterminé sélectif ou différentiel du ruban de verre au poste de conditionnement thermique.

Pour des raisons pratiques, il est aisé de placer le poste de revêtement dans un tunnel, le long duquel le ruban de verre se déplace depuis l'installation de formage de verre plat. Un tel tunnel peut par exemple être la galerie de recuisson conventionnellement utilisée dans de nombreuses installations de fabrication de verre plat. L'écran transversal auquel on se réfère ci-dessus peut opportunément s'étendre transversalement à la partie supérieure du tunnel entre ses

parois latérales. Cette disposition est tout-à-fait appropriée si le poste de revêtement et le poste de conditionnement thermique sont placés tous deux dans un tel tunnel.

L'invention comprend des procédés dans lesquels le ruban de verre est chauffé, au poste de conditionnement thermique, par de la chaleur provenant d'un compartiment qui est situé au-dessus du ruban et dont l'intérieur est exposé au ruban, ce compartiment présentant des cloisons amont et aval dont les bords inférieurs sont espacés du ruban. Un tel compartiment (ci-après dénommé "compartiment de contrôle de température") peut être constitué très facilement au moyen d'écrans transversaux à l'intérieur d'un tunnel tel que décrit, de manière à ce qu'ils servent de limites amont et aval du compartiment. La présence au poste de conditionnement thermique de cloisons amont et aval facilite davantage le chauffage de parties du ruban de verre d'une manière voulue sélective ou différentielle en préparation au passage du verre au travers du poste de revêtement. Une ou plusieurs cloisons est(sont) présente(s) dans le compartiment de contrôle de température et divise(nt) celui-ci en sections côte-à-côte de manière à favoriser le conditionnement thermique sélectif ou différentiel de parties de la largeur du ruban.

Dans certaines formes de réalisation de l'invention, le chauffage du ruban de verre au poste de conditionnement thermique, est réalisé entièrement ou principalement en alimentant le compartiment de contrôle de température tel que décrit ci-avant en gaz préchauffé provenant d'une source extérieure.

L'introduction de gaz chaud dans un compartiment de contrôle de température tel que décrit ci-avant peut offrir des avantages secondaires importants lorsque le ruban est revêtu dans un tunnel qui est en communication étroite avec le dispositif de formage de verre plat, tel que c'est le cas par exemple dans une installation de formage de verre plat de type Libbey-Owens traditionnel. Au cours de la recherche des causes des irrégularités et des défauts qui se produisent parfois dans des revêtements formés dans un tunnel, on a trouvé que les courants de tirage naturel à l'intérieur du tunnel peuvent être une cause qui contribue à de tels défauts. Des courants de gaz chaud provenant de l'installation de formage du verre se déplacent vers l'avant le long

du tunnel au-dessus du ruban de verre et un courant plus froid de retour de gaz s'écoule vers l'arrière en-dessous du ruban, vers l'installation de formage. De tels courants de tirage naturel sont sujets à des variations imprévisibles de différentes amplitudes, dépendant de la géométrie de l'installation. Il n'est pas possible d'éviter un écoulement de gaz le long du tunnel, à travers le poste de revêtement, sans créer un réseau très nuisible de courants de gaz et de gradients de température à l'intérieur du tunnel suite à un effet de vide partiel.

Dans certains procédés selon l'invention le ruban de verre est chauffé avant l'opération de revêtement, par l'action de gaz chaud introduit à l'intérieur du compartiment de contrôle de température tel que décrit ci-dessus, et le débit de gaz chaud dans le compartiment est suffisant pour maintenir, depuis le compartiment, un courant continu amont et aval de gaz passant par les fentes entre le ruban de verre et les bords des cloisons amont et aval du compartiment.

Le maintien de courants de gaz chaud s'échappant depuis un compartiment de contrôle de température ainsi qu'on l'a décrit ci-dessus est bénéfique à l'obtention des meilleurs effets de contrôle de température. De plus, si le procédé de revêtement est effectué dans une galerie de recuisson d'une installation d'étirage de verre plat, le courant de gaz s'échappant dans le direction amont constitue un barrage aux courants de tirage naturel provenant de la machine d'étirage du verre à vitre et empêche que l'ambiance dans le poste de revêtement soit affectée par l'action directe de ces courants de tirage naturel. Le courant normal de gaz ambiant depuis la machine d'étirage vers le poste de revêtement est remplacé par un écoulement de gaz chaud à partir du compartiment de contrôle de température. L'interception des courants de tirage naturel offre de plus l'avantage d'éviter ou de réduire le dépôt de poussière sur le ruban de verre pendant son déplacement vers l'aval le long du tunnel.

Dans certaines formes de réalisation de l'invention le gaz chaud est introduit dans le compartiment de contrôle de température dans une direction inclinée vers le bas, dirigée vers la fente amont. A condition que cette fente amont d'échappement de gaz ne soit pas trop large, cette distribution directionnelle de gaz à l'intérieur du

compartiment offre l'avantage que, toutes autres conditions étant égales, un plus faible volume de gaz chaud débité à l'intérieur du compartiment suffira pour maintenir l'échappement de gaz voulu depuis le compartiment.

La hauteur des fentes d'échappement entre les cloisons amont et aval du compartiment de contrôle de température et le ruban influence le débit de gaz chaud que l'on doit introduire dans le compartiment pour maintenir le courant d'échappement amont de gaz chaud.

De préférence la hauteur de la fente d'échappement de gaz amont (c'est-à-dire la distance entre le ruban de verre et le bord inférieur de la cloison amont du compartiment de contrôle de température) est inférieure à 40 mm. De nombreux essais ont montré qu'il est très bénéfique de maintenir l'ouverture de la fente amont en-dessous de 40 mm. Un avantage très important est celui de maintenir la consommation de gaz préchauffé, destiné à alimenter le compartiment de contrôle de température, dans des limites qui sont économiquement acceptables dans des circonstances ordinaires. Dans la forme la plus importante de réalisation de l'invention, la hauteur de la fente d'évacuation de gaz est inférieure à 20 mm.

La hauteur de la fente aval d'échappement de gaz est également un facteur influençant le débit minimum de gaz chaud sous lequel on doit alimenter le compartiment de contrôle de température afin de maintenir un échappement de gaz dans la direction amont, vers une machine d'étirage. De préférence la hauteur de la fente d'évacuation aval est également inférieure à 40 mm. Des procédés que l'on a trouvés être de la plus grande efficacité, évaluée en termes de l'influence d'une consommation donnée de gaz chaud pour contrer des courants disruptifs au poste de revêtement, sont ceux dans lesquels la hauteur de chacune des fentes d'évacuation amont et aval est inférieure à 20 mm.

Lorsqu'on revêt le verre à un poste de revêtement situé dans un tunnel le long duquel le ruban de verre se déplace depuis l'installation de formage de verre plat, il est avantageux de placer au moins un écran transversal dans le tunnel en-dessous du parcours du ruban de verre et près de l'entrée du tunnel. Un tel écran inférieur peut réduire l'importance de courants de retour de gaz relativement froids

s'écoulant vers l'amont, en-dessous du ruban de verre, en direction de l'installation de formage du verre et par conséquence peut aussi réduire le risque de dépôt de poussière sur le ruban de verre. On a trouvé que le débit sous lequel on doit introduire du gaz chaud dans un compartiment de contrôle de température pour contrer des courants de convection disruptifs au poste de revêtement, est moindre lorsque l'on place un tel écran inférieur. De préférence un tel écran est placé à une position située en-dessous d'un compartiment de contrôle de température décrit ci-dessus. Les courants de convection disruptifs peuvent même être contrés plus facilement si l'on place deux écrans inférieurs à des positions espacées le long du parcours des courants de retour de gaz, près de l'entrée du tunnel. Généralement il est très satisfaisant que les deux écrans inférieurs soient placés à des régions situées en-dessous des cloisons amont et aval du compartiment de contrôle de température.

L'invention comprend des procédés dans lesquels le conditionnement du ruban de verre au poste de conditionnement thermique, est contrôlé automatiquement en réponse à des signaux émis par un dispositif qui mesure les épaisseurs du revêtement sur le ruban de verre à un poste de détection situé en aval du poste de revêtement. Par exemple, l'épaisseur du revêtement est évaluée sur base de la propriété du revêtement de réfléchir un faisceau laser. A titre d'alternatives, d'autres méthodes de détermination de l'épaisseur du revêtement sont par exemple celles qui mesurent la rétrodiffusion des rayons β ou qui mesurent la réflexion ou la transmission des rayons lumineux au moyen d'un spectrophotomètre, et des méthodes qui utilisent un détecteur de fluorescence X ou basées sur les techniques de l'interférométrie ou du microscope à balayage.

Le revêtement peut être formé à partir d'un composé générateur de revêtement qui est pulvérisé en solution sur le ruban de verre. Les gouttelettes de solution peuvent être déchargées en un ou plusieurs courant(s) dont la zone ou les zones combinée(s) de rencontre avec le ruban couvre(nt) l'entièreté de la largeur de la surface du substrat à revêtir. Dans ce cas, la(les) source(s) du(des) courant(s) de gouttelettes peu(ven)t être stationnaire(s). En variante, un ou plusieurs courant(s) de gouttelettes peuvent être déchargé(s) à partir

d'un ou de plusieurs pulvérisateur(s) qui est(sont) déplacé(s) de manière répétée en va-et-vient transversalement au parcours du ruban de verre de façon que le(s) courant(s) se déplacent sur la totalité de la largeur de la surface du substrat à revêtir.

Dans certaines formes de réalisation très avantageuses de l'invention, le revêtement est formé à partir d'un composé générateur de revêtement qui est pulvérisé en solution sur le ruban de verre, les gouttelettes pulvérisées formant au moins un courant qui est incliné vers le bas vers le ruban dans la direction de son déplacement ou en direction opposée. Cette manière de procèder favorise des conditions de stabilité à la(aux) zone(s) de rencontre du(des) courant(s) de gouttelettes avec le ruban de verre.

L'invention comprend un tel procédé de revêtement dans lequel au moins un courant de gaz préchauffé est déchargé dans la même direction au-dessus du ruban de verre à partir d'un ou de plusieurs orifices et ce(s) courant(s) de gaz influence(nt) la température des gouttelettes pulvérisées sur leur trajet vers le ruban de verre. L'emploi d'un ou de plusieurs courant(s) de gaz préchauffé, de cette façon, a aussi pour effet d'influencer également l'épaisseur du revêtement. En conséquence, cette épaisseur peut être ajustée plus rapidement et dans une gamme plus large, si on utilise un(de) tel(s) courant(s) en combinaison avec le chauffage du ruban de verre au poste de chauffage conformément à la présente invention.

Un procédé de revêtement dans lequel on utilise un ou plusieurs courant(s) de gouttelettes qui est(sont) incliné(s) vers le bas et dans lequel on utilise un ou plusieurs courant(s) de gaz préchauffé pour influencer la température des gouttelettes sur leur trajet vers le substrat à recouvrir est décrit et revendiqué dans la demande de brevet britannique n° 8003357 déposée par la demanderesse le 31 janvier 1980 et dans sa demande de brevet français n° 81 01 560 du 28 janvier 1981 qui revendique la priorité de la précédente.

Lorsqu'on pulvérise un milieu liquide, le courant de gouttelettes est de préférence incliné vers le bas, dans la direction de déplacement du ruban de verre ou dans la direction opposée, de manière que l'angle compris entre l'axe du courant de gouttelettes et le ruban de verre soit de l'ordre de 20° à 60° et de préférence de l'ordre

de 25° à 35°. Cette caractéristique facilite la formation de revêtements de bonne qualité optique. Pour obtenir les meilleurs résultats toutes les parties du courant de gouttelettes devraient rencontrer le ruban sous une inclinaison substantielle par rapport à la verticale. Dès lors, dans les formes préférées de réalisation de l'invention le courant comprend un courant parallèle de gouttelettes ou un courant qui de sa source diverge d'un angle qui n'est pas supérieur à 30°, par exemple un angle d'environ 20°.

Des essais montrent que des revêtements uniformes peuvent être plus facilement formés si certaines conditions sont observées en ce qui concerne la distance entre le ruban à revêtir et la source du(des) courant(s) de gouttelettes. De préférence cette distance, mesurée normalement à la face du substrat est de 15 à 35 cm. On a trouvé que cette gamme de distances est la plus appropriée, particulièrement lorsqu'on observe l'inclinaison et la divergence préférées du courant de gouttelettes citées ci-dessus.

Lorsqu'on utilise une technique de revêtement par pulvérisation, il est préférable d'exécuter l'opération de revêtement tandis que l'on crée des forces d'aspiration dans un conduit d'évacuation dont l'entrée est placée en aval du(des) courant(s) de gouttelettes. Grâce à ces forces d'aspiration on fait s'écouler de façon continue des gaz environnant le(s) courant(s) de gouttelettes vers l'aval et directement à l'intérieur du conduit. De telles forces d'aspiration sont évidemment contrôlées de manière à ne pas interrompre on rendre instable le courant de gouttelettes. De tels procédés combinent la mise en oeuvre de la présente invention et l'invention qui est l'objet du brevet britannique 1.523.991.

Le système d'évacuation comporte au moins un conduit d'évacuation pourvu d'une entrée qui s'étend transversalement au parcours du ruban de verre sur la largeur (c'est-à-dire la dimension transversale) de la surface du ruban à revêtir. Une telle entrée peut être sous forme d'une fente unique ou peut comporter une rangée d'orifices d'entrée répartis au travers du parcours du ruban de verre.

Avantageusement, la canalisation d'évacuation comporte au moins un conduit d'évacuation qui forme ou est associé à un écran disposé de façon à empêcher des gaz de dépasser le dit conduit et de

revenir à la rencontre des courants d'évacuation de gaz s'écoulant depuis la zone d'action du(des) courant(s) de gouttelettes en direction du conduit d'évacuation. Cette disposition particulière caractérise un procédé de revêtement décrit et revendiqué dans la demande de brevet britannique 8003358 déposée par la demanderesse le 31 janvier 1980 et dans sa demande de brevet français n° 81 01 561 déposée le 28 janvier 1981 qui revendique la priorité de la précédente.

Dans les formes préférées de réalisation de l'invention, il existe plusieurs conduits d'évacuation situés à deux ou plusieurs positions expacées l'une derrière l'autre dans la direction de déplacement du ruban de verre et un écran est constitué du ou associé au moins au dernier de ces conduits en comptant dans la direction aval.

Le procédé selon l'invention peut être utilisé pour former différents revêtements d'oxydes en employant une composition liquide contenant un sel métallique. Des procédés très avantageux selon l'invention comprennent des procédés où la matière pulvérisée est une solution de chlorure métallique à partir duquel un revêtement d'oxyde métallique est formé sur le ruban de verre. Dans certains de ces procédés, la solution est une solution de chlorure d'étain, par exemple un milieu aqueux ou non contenant du chlorure stannique et un agent dopant, par exemple une substance fournissant des ions d'antimoine, d'arsenic ou de fluor. Le sel métallique peut être employé en conjugaison avec un agent réducteur, par exemple la phénylhydrazine, la formaldéhyde, des alcools et des agents réducteurs non carbonés tels l'hydroxylamine, et l'hydrogène. D'autres sels d'étain peuvent être utilisés à la place de ou en conjugaison avec le chlorure stannique, par exemple le dibutyldiacétate d'étain, l'oxalate stanneux ou le bromure stanneux, et des nitrates. Des exemples d'autres revêtements d'oxyde métallique qui peuvent être formés de manière similaire comprennent les oxydes de cadmium, de magnésium et de tungstène. Pour former de tels revêtements, la composition de revêtement peut être préparée de la même façon en formant une solution aqueuse ou organique d'un composé métallique et d'un agent réducteur. A titre d'autres exemples, l'invention peut être utilisée pour former des revêtements par pyrolyse de composés organométalliques, par exemple un acétylacétonate métallique, fourni sous forme de gouttelettes à la face du substrat à revêtir.

Il entre dans le cadre de l'invention d'appliquer une composition contenant des sels de différents métaux de façon à former un revêtement contenant un mélange d'oxydes de différents métaux.

Un procédé selon l'invention peut également être appliqué pour former des revêtements par mise en contact du ruban de verre chaud avec un milieu gazeux. Le milieu gazeux peut comporter une ou plusieurs substances en phase gazeuse subissant une réaction chimique ou une décomposition pour former le revêtement voulu de métal ou de composé métallique sur le verre. Des revêtements d'oxyde métallique peuvent par exemple être formés par mise en contact du ruban de verre chaud avec un courant d'oxygène ou de gaz contenant de l'oxygène et avec un courant séparé de composé métallique vaporisé avec lequel l'oxygène réagit pour former un revêtement d'oxyde métallique. Différents revêtements d'oxyde métallique peuvent être formés de cette manière. Par exemple un revêtement d'oxyde d'étain peut être formé à partir d'un composé d'étain vaporisé et d'un courant de gaz contenant de l'oxygène, et un revêtement de dioxyde de titane peut être formé en utilisant des courants de tétrachlorure de titane et d'oxygène. Le composé métallique vaporisé sera habituellement dilué au moyen d'un gaz inerte, par exemple de l'azote et le courant de vapeur peut contenir des additifs pour modifier les propriétés du revêtement. Des revêtements d'autres composés métalliques peuvent être formés de la même manière à partir de la phase vapeur, par exemple un revêtement de borure, de sulfure, de nitrure, de carbure ou d'arséniure métallique, en faisant réagir un composé correspondant métallique ou organométallique avec un composé halogéné de bore ou avec H_2S, NH_3, CH_4 ou un composé contenant de l'arsenic, en l'absence d'oxygène. Des revêtements métalliques peuvent également être formés. Par exemple, un revêtement de nickel peut être formé par décomposition de nickel carbonyle sous l'action de la chaleur fournie par le ruban de verre chauffé, en atmosphère réductrice ou au moins en l'absence d'oxygène.

Lorsqu'on forme un revêtement à partir de la phase vapeur, il est avantageux de provoquer l'écoulement du milieu gazeux le long du ruban de verre sous forme d'une couche substantiellement non turbulente ainsi qu'on le décrit et le revendique dans le brevet britannique 1.524.326.

L'invention comprend un dispositif de revêtement d'un ruban de verre chaud venant d'être formé, pendant son déplacement à partir d'une installation de formage de verre plat, comportant des moyens pour décharger sur le verre un ou plusieurs fluide(s) de revêtement à un poste de revêtement, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens par lesquels la température d'une ou de plusieurs parties de la largeur du ruban peut être conditionnée sélectivement ou de façon différentielle à un poste de conditionnement thermique situé entre l'installation de formage de verre plat et le poste de revêtement, de manière à éliminer ou réduire les gradients de température au travers de la largeur du ruban à revêtir.

L'avantage de ce dispositif et des caractéristiques spécifiques des variantes citées ci-après ressortira de ce qui a été décrit ci-avant à propos du procédé de revêtement et de ses formes de réalisation préférées.

Le poste de conditionnement thermique est de préférence constitué d'un poste de chauffage comportant des moyens de chauffage.

Dans certaines formes de réalisation de l'invention, les moyens de chauffage sont disposés pour chauffer seulement les parties marginales opposées à la largeur du ruban à revêtir.

Dans d'autres formes de réalisation, les moyens de chauffage sont disposés pour chauffer l'entièreté de la largeur du ruban à revêtir mais à un niveau qui varie transversalement au ruban.

De préférence, le dispositif comporte des moyens de règlage qui peuvent faire varier la distribution de chaleur au poste de chauffage transversalement au parcours du ruban de verre.

Dans certains dispositifs selon l'invention, les moyens de chauffage comportent un ou plusieurs éléments radiants. Des éléments radiants du type chauffé au gaz conviennent, mais des éléments radiants à résistance électrique peuvent également être utilisés. Le(s) élément(s) radiant(s) peu(ven)t être associé(s) à un ou plusieurs réflecteur(s) de chaleur pour diriger la chaleur en direction du ruban de verre.

L'invention comprend un dispositif tel que décrit ci-dessus dans lequel les moyens de chauffage sont disposés pour chauffer le verre entièrement ou principalement par introduction de gaz préchauffé, provenant d'une source extérieure, dans l'ambiance surmontant

le ruban de verre au poste de chauffage. Avantageusement, ces moyens de chauffage comprennent un conduit pourvu d'orifices de déchargement de gaz disposés sur au moins certaines parties du parcours du ruban au poste de chauffage. Dans des formes de réalisation préférées, les moyens de chauffage sont disposés de manière que des courants de gaz à différentes températures peuvent être fournis à différents orifices de déchargement.

Dans certains dispositifs selon l'invention, il existe une cloison transversale au-dessus du parcours du ruban, entre les postes de conditionnement thermique et de revêtement.

De préférence le poste de revêtement est placé à l'intérieur d'un tunnel le long duquel le ruban se déplace en provenance de l'installation de formage de verre plat. Et on préfère que les postes de conditionnement thermique et de revêtement soient tous deux placés dans un tel tunnel. On peut placer un ou plusieurs écran(s) en-dessous du parcours du ruban de verre, au travers du tunnel, près de l'entrée du tunnel, afin de réduire l'amplitude des courants de convection de retour le long du tunnel.

L'invention comprend un dispositif tel que décrit ci-dessus dans lequel les moyens de chauffage sont disposés pour fournir de la chaleur au ruban de verre depuis un compartiment (ci-après dénommé "compartiment de contrôle de température") qui est situé au-dessus du parcours du ruban de verre et dont l'intérieur est exposé à ce parcours, ce compartiment présentant des cloisons amont et aval dont les bords inférieurs sont espacés du parcours du ruban.

De préférence, l'intérieur du compartiment de contrôle de température est pourvu d'une ou de plusieurs cloisons qui divise(nt) le compartiment en sections côte-à-côte, ces cloisons étant destinées à concentrer l'action des moyens de chauffage sur des portions particulières de la largeur du ruban à revêtir.

Dans certains dispositifs selon l'invention, les moyens de chauffage comportent un conduit de déchargement de gaz disposé de façon à décharger du gaz préchauffé provenant d'une source extérieure dans le compartiment de contrôle de température. Avantageusement, le conduit de déchargement de gaz est disposé de manière à décharger, dans le compartiment de contrôle de température, du gaz préchauffé,

dans une direction inclinée vers le bas vers la fente entre la paroi amont du compartiment et le parcours du ruban de verre.

De préférence, le bord inférieur de chacune des cloisons amont et aval du compartiment de contrôle de température est à une distance inférieure à 40 mm du parcours du ruban de verre.

Le dispositif comporte avantageusement des moyens de détermination de l'épaisseur du revêtement sur le ruban de verre en mouvement, et des moyens émettant des signaux qui contrôlent automatiquement l'apport de chaleur au verre, au poste de chauffage. Les moyens de détection peuvent par exemple évaluer l'épaisseur du revêtement par détermination de sa propriété de réfléchir un faisceau laser.

On peut utiliser un dispositif de revêtement selon l'invention pour revêtir un ruban de verre flotté ou de verre étiré.

Les moyens de distribution de milieu fluide sur le verre au poste de revêtement peuvent comporter un ou plusieurs pulvérisateurs. Un(de) tel(s) pulvérisateur(s) peu(ven)t être déplacé(s) de façon répétée en mouvement de va-et-vient au-travers du parcours du ruban de verre. De préférence le(s) pulvérisateur(s) est(sont) disposé(s) pour pulvériser de la matière sous une inclinaison vers le bas en direction du parcours du ruban, dans la direction de déplacement du ruban au travers de la galerie ou dans la direction opposée.

A titre d'alternative, les moyens de distribution de milieu fluide sur le verre au poste de revêtement peuvent comporter des moyens pour distribuer un tel milieu en phase gazeuse.

On se réfèrera maintenant aux dessins schématiques annexés qui illustrent certains dispositifs selon l'invention, choisis seulement à titre d'exemple. Les dessins comportent les figures 1 et 2 dont chacune montre une section en élévation d'une partie d'une installation de formage de verre plat comprenant un dispositif de revêtement conforme à l'invention.

La figure 1 montre une partie d'un tunnel 1, qui est en l'occurence une galerie de recuisson, ayant une voûte et une sole 2, 3 réfractaires, le long duquel un ruban 4 de verre flotté se déplace depuis une cuve de flottage (non représentée) dans la direction de la flèche 5. Le ruban de verre est supporté dans la galerie par des rouleaux porteurs 6.

A un poste de revêtement à l'intérieur de la galerie, un pulvérisateur 7 est animé d'un mouvement de va-et-vient transversal au parcours du ruban. Le pulvérisateur est alimenté en solution de revêtement et en air comprimé au moyen de conduits tels que 8 supportés à l'intérieur d'un chariot 9 qui se déplace le long d'une piste formée par des rails 10 montés sur la voûte de la galerie. Le chariot avec le pulvérisateur, est mû en va-et-vient par un mécanisme (non représenté) sur une distance et à une vitesse telles qu'un revêtement continu est formé sur la totalité de la largeur du ruban de verre pendant son déplacement au travers de la galerie.

En amont du poste de revêtement se trouve un compartiment de contrôle de température 11. Le compartiment est formé à l'intérieur de la galerie au moyen de deux écrans réfractaires espacés 12, 13 qui s'étendent transversalement à la galerie au-dessus du parcours du ruban de verre. Ces écrans forment les parois amont et aval du compartiment. Leurs bords inférieurs sont espacés du parcours du ruban. A l'intérieur du compartiment sont placés des éléments radiants tels que 14, 15, du type chauffé au gaz, disposés en deux rangées s'étendant transversalement au parcours du ruban. Des réflecteurs de rayonnement thermique 16 sont associés aux éléments chauffants pour réfléchir l'énergie rayonnée vers le bas sur le ruban de verre. Des moyens de contrôle sont prévus pour permettre une variation de l'alimentation en combustible indépendante aux différents éléments chauffants de chaque rangée de manière que le ruban de verre puisse être chauffé à un niveau qui varie au travers de sa largeur. Ce dispositif de contrôle de combustible opère en réponse à des signaux provenant d'un détecteur d'épaisseur de revêtement sensible à la propriété du revêtement de réfléchir un faisceau laser à différentes positions au travers du ruban à un poste de détection situé plus en aval.

La température du ruban à son entrée dans la galerie de recuisson est plus basse près des bords du ruban qu'à son centre. Dans ces circonstances, l'alimentation en combustible des rangées d'éléments chauffants 14, 15 est contrôlée de manière telle que de la chaleur soit rayonnée uniquement ou principalement vers les parties marginales du ruban de verre. La différence de température entre les zones marginales et la zone centrale du ruban peut être de cette

manière éliminée ou considérablement réduite.

Le dispositif peut être modifié, sans sortir du cadre de la présente invention en plaçant des éléments chauffants uniquement au-dessus des parties marginales opposées du parcours du ruban de verre et/ou en utilisant des éléments chauffants à résistance électrique à la place d'éléments chauffés au gaz.

Dans certaine installation, la différence de température entre les bords et la partie centrale du ruban de verre peut être importante, par exemple de 20 à 30°C. Si le chauffage du ruban lorsqu'il passe en-dessous du compartiment de contrôle de température 11 ne réduit pas suffisamment les gradients de température au travers du ruban, des gradients résiduels de température peuvent être entièrement ou partiellement compensés en modifiant la température du jet pulvérisé de solution de revêtement à un niveau qui varie pendant chaque traversée du jet au travers du parcours du ruban. A cette fin, on peut installer une canalisation 17, représentée en trait interrompu, présentant des orifices de déchargement répartis au travers de la galerie derrière la trajectoire de va-et-vient du pulvérisateur et des courants de gaz préchauffé peuvent être déchargés depuis ces orifices vers le jet pulvérisé ainsi que le suggère la flèche 18. Les courants de gaz modifient la température des gouttelettes rencontrées par ces courants, et par conséquent l'épaisseur du revêtement qui se forme à partir de ces gouttelettes sur le ruban de verre. Afin de compenser les gradients résiduels de température au travers du ruban ainsi qu'on l'a décrit plus haut, les courants de gaz déchargés depuis la canalisation 17 devraient généralement agir sur les gouttelettes uniquement ou principalement pendant le passage du jet pulvérisé au travers de la partie centrale de la largeur du ruban ou au travers de ses parties marginales.

La température des courants de gaz peut par exemple être telle qu'elle provoque l'évaporation de solvant depuis ou principalement depuis les gouttelettes se dirigeant vers les parties marginales du ruban afin de favoriser la formation d'un revêtement plus épais sur ces parties de ruban. Mais il faut noter que dans certains cas , en fonction de la nature de la matière génératrice du revêtement, le chauffage des gouttelettes peut réduire l'épaisseur du revêtement,

plutôt que l'augmenter.

En agissant sur des gouttelettes de matière de revêtement au moyen de courants de gaz de température contrôlée, il est également possible de compenser (ou de compenser partiellement) l'influence des décélérations du pulvérisateur qui se produisent normalement vers les extrémités de son parcours à travers le tunnel dans le cas où le pulvérisateur est animé d'un mouvement de va-et-vient.

L'action de courants de gaz préchauffé sur des gouttelettes de solution de revêtement pulvérisées ainsi qu'on l'a cité plus haut est décrite et revendiquée dans la demande de brevet français n° 81 01 déposée par la demanderesse le 28 janvier 1981. Les mêmes courants, ou des jets supplémentaires de gaz, peuvent être dirigés de façon à contribuer dans une certaine mesure à une amélioration de la qualité du revêtement en interceptant ou en diluant des produits de réaction qui peuvent contaminer l'environnement derrière le jet pulvérisé et être entraînés vers le bas et entrer en contact avec le verre juste avant son revêtement. Une telle action est décrite et revendiquée dans la demande de brevet britannique 8003359 déposée le 31 janvier 1980 par la demanderesse et dans la demande de brevet français n° 81 01 561 déposée le 28 janvier 1981 qui revendique la priorité de celle-ci.

Les courants de gaz provenant de la canalisation 17, de même que les éléments chauffants 14, 15 dans le compartiment 11 peuvent être contrôlés automatiquement en réponse à des signaux émis par un détecteur d'épaisseur du revêtement.

En aval du poste de revêtement se trouvent des conduits d'évacuation 19 qui s'étendent au travers de la galerie et qui sont connectés à des moyens (non représentés) destinés à maintenir des forces d'aspiration dans ces conduits. Le but de ce système d'évacuation est d'aspirer vers l'aval des gaz se trouvant dans l'environnement du jet pulvérisé, depuis le parcours de va-et-vient du jet, en direction des ajutages d'entrée 20 des conduits d'évacuation, ainsi que le suggèrent les traits interrompus 21, et par ce fait de réduire le risque de dépôts superficiels parasites sur le revêtement formé. Les forces d'aspiration sont ajustées de manière que les trajectoires des gouttelettes à partir du pulvérisateur soient substantiellement non affectées et le procédé est, de ce fait, en accord avec l'invention décrite dans le brevet bri-

tannique 1.523.991.

La figure 2 des dessins annexés montre une partie d'une installation d'étirage de verre à vitre du type Libbey-Owens comprenant un compartiment d'étirage 22 dans lequel un ruban de verre 23 est étiré vers le haut à partir d'un bain (non représenté) de verre fondu et passe sur un rouleau plieur 24. Le ruban de verre passe, depuis ce rouleau plieur, le long d'un tunnel 25 (qui est une galerie de recuisson) ayant une voûte et une sole réfractaires 26, 27. Le ruban est supporté à l'intérieur de la galerie par des rouleaux 28.

Des pulvérisateurs 29 et 30 sont montés dans la galerie au-dessus du parcours horizontal du ruban de verre et sont connectés à des mécanismes (non représentés) destinés à les déplacer en va-et-vient le long de parcours horizontaux normaux à la direction de déplacement du ruban de verre. Les pulvérisateurs sont destinés à pulvériser sur le ruban de la matière pour former des revêtements superposés d'oxyde métallique sur le verre.

En amont de la zone de revêtement, c'est-à-dire entre la zone de revêtement et l'entrée de la galerie se trouve un compartiment de contrôle de température 31 formé par deux écrans réfractaires 32 et 33 (par exemple des écrans d'asbeste) qui s'étendent transversalement à la galerie, au-dessus du parcours du ruban de verre. Les bords inférieurs de ces écrans sont espacés du ruban de sorte que, entre ces écrans et le ruban, il existe des fentes 34 et 35 qui permettent à du gaz de s'écouler hors du compartiment de contrôle de température dans les directions amont et aval. A l'intérieur du compartiment de contrôle de température se trouve une rangée de conduits de distribution 36 alignés axialement, qui s'étend transversalement à la galerie. Les conduits individuels sont connectés à une pompe à air (non représentée) placée à l'extérieur de la galerie. L'air distribué à ces conduits 36 est préchauffé par des échangeurs de chaleur (non représentés). Les températures des échangeurs de chaleur sont règlables indépendamment pour contrôler la température de l'air fourni aux conduits individuels. Chacun des conduits 36 porte une rangée d'orifices de déchargement dirigés vers le bas de façon que de l'air chaud pompé à l'intérieur du conduit se décharge vers le bas, comme l'indique la flèche 37. L'air chaud chauffe le ruban de

verre sélectivement ou différentiellement au travers de sa largeur afin de favoriser la formation d'un revêtement d'épaisseur uniforme ou plus uniforme. Le débit et/ou la température du gaz fourni aux conduits 36 peu(ven)t être modifié(s) à tout moment si nécessaire, par exemple dans le but de modifier l'épaisseur du revêtement ou d'adapter le processus de revêtement à une vitesse d'étirage différente dans le compartiment d'étirage 22.

Le débit et/ou la température du gaz fourni à la série de conduits 36, si cela s'avère nécessaire, peut être contrôlé automatiquement en réponse à des signaux émis par un détecteur d'épaisseur du revêtement tel que décrit en se référant au dispositif montré à la figure 1.

De préférence l'air chaud est amené dans le compartiment 31 à un débit suffisant pour maintenir des échappements de cet air au travers des fentes 34 et 35 et empêcher que les jets pulvérisés par des pulvérisateurs 29, 30 ne soient défavorablement affectés par des courants de tirage aval de gaz au travers de la zone de revêtement, provenant du compartiment d'étirage 22.

En aval de la zone de revêtement se trouvent des conduits d'évacuation 38, 39 et 40 s'étendant transversalement à la galerie au-dessus du parcours du ruban. Ces conduits font partie d'un système d'évacuation dans lequel des forces d'aspiration sont maintenues dans le but d'écarter des gaz de la zone de revêtement, dans une direction aval. Une telle aspiration de gaz de l'environnement de la zone de revêtement est utile pour éviter que des produits de réaction qui peuvent être formés dans l'ambiance de la zone de revêtement ne précipitent sur le verre.

En-dessous du parcours du ruban de verre au travers de la galerie, est disposé un écran réfractaire 42, près de l'extrémité d'entrée de la galerie. Cet écran inférieur sert à réduire l'écoulement des courants de retour de gaz relativement froid en-dessous du parcours du ruban, en direction du compartiment d'étirage. Cette disposition présente l'avantage de réduire le risque de dépôt, sur le ruban de verre, de la poussière entraînée.

Dans une modification de l'installation représentée à la figure 2, l'alimentation en air préchauffé du compartiment de con-

trôle de température 31 s'effectue au moyen d'orifices de déchargement placés de manière que le déchargement d'air préchauffé depuis les conduits 36 soit dirigé sous une inclinaison vers le bas en direction de la fente d'échappement amont 34, ainsi que le suggère la flèche 44.

Ainsi qu'on l'a décrit ci-dessus, la direction du gaz de chauffage de cette manière permet de contrer plus facilement les courants de tirage provenant du compartiment d'étirage, pourvu que l'écran 32 ne soit pas trop haut. On peut aussi modifier le dispositif en plaçant un second écran réfractaire 45, ainsi qu'on le représente en trait interrompu, proche de l'écran 42. L'écran 45 complète l'action de l'écran 42 en réduisant l'écoulement de retour de gaz dans l'ambiance règnant en-dessous du ruban en direction du compartiment d'étirage et peut dès lors réduire davantage le dépôt de poussière sur le verre.

On peut encore modifier l'installation de la figure 2 en plaçant une paroi 46, représentée en trait interrompu, en association avec le conduit d'évacuation 40. Cette paroi s'étend transversalement à la galerie, entre le conduit 40 et la voûte 26 de la galerie et sert à éviter que des courants de gaz s'écoulant en-dessous de ce conduit d'évacuation ne soient ramenés au-dessus de ce conduit en direction de la zone de revêtement.

L'invention peut aussi être mise en oeuvre en mettant le ruban de verre chaud en contact avec de la matière de revêtement en phase vapeur. Par exemple un tel procédé peut être exécuté dans un dispositif tel que celui montré à la figure 1 avec la modification que le pulvérisateur est remplacé par un conduit par lequel un composé générateur de revêtement vaporisé porté dans un courant de gaz porteur, alimente le poste de revêtement et y est déchargé à l'extrémité d'entrée d'un passage d'écoulement étroit défini par le ruban de verre et un capot qui surmonte le parcours du ruban. De la vapeur résiduelle quittant l'extrémité aval du passage d'écoulement peut être extraite au moyen d'une cheminée ou d'un autre système d'évacuation. La disposition du conduit d'amenée de vapeur et du passage d'écoulement à un poste de revêtement peut par exemple être celle décrite et illustrée dans le brevet britannique 1.524.326. Lorsqu'on forme un revêtement à partir de la phase vapeur,

la fourniture de chaleur au poste de chauffage a la même fonction de réduire ou d'éviter des gradients de température en travers du ruban afin de favoriser la formation d'un revêtement ayant les qualités requises.

Suivent des exemples de procédés selon l'invention :

Exemple 1

Un ruban de verre flotté ayant une largeur d'environ 2,5 mètres et se déplaçant depuis la cuve de flottage à une vitesse de 4,5 mètres par minute, est revêtu au moyen d'un dispositif de revêtement tel que celui représenté à la figure 1.

La température du verre lorsqu'il approche du compartiment de chauffage 11 est 580°C à sa partie centrale et 560° près des bords du ruban.

Des éléments chauffants radiants à brûleurs au gaz 14 et 15 situés au-dessus de chaque partie marginale du ruban sont mis en activité pour chauffer les parties marginales du ruban et de ce fait aplanir le gradient de température au travers du ruban. Les parties marginales du ruban sont en fait chauffées à une température très proche de 580°C.

Le pulvérisateur 7 est un pistolet de type conventionnel. Le pulvérisateur est monté à 25 cm au-dessus du ruban de verre et est pointé vers le plan du ruban sous une inclinaison de 30° vis-à-vis de celui-ci. Le pulvérisateur est animé d'un mouvement de va-et-vient à raison de 10 cycles par minute le long d'un parcours qui s'étend légèrement au-delà des bords du ruban, de manière telle que la vitesse du pulvérisateur est substantiellement constante sur substantiellement la totalité de la largeur du ruban. Le pistolet est alimenté sous une pression d'environ 3 kg/cm2 au moyen de 50 litres par heure d'une solution obtenue en dissolvant dans de la formaldéhyde, par litre, 140 gr d'acétylacétonate de cobalt $Co(C_5H_7O_2).2H_2O$.

Des forces d'aspiration sont maintenues dans les conduits d'évacuation 19 de manière à provoquer l'aspiration vers l'aval de gaz depuis le poste de revêtement, mais sans affecter les trajectoires des gouttelettes issues du pulvérisateur.

Le débit de pulvérisation de la solution de revêtement est ajusté de manière à former sur le verre un revêtement d'oxyde

de cobalt (Co_3O_4) ayant une épaisseur d'environ 920 Å.

On a trouvé que le revêtement, qui, vu en lumière transmise, a une teinte brune, est de bonne qualité optique et d'épaisseur substantiellement uniforme sur la totalité de la largeur du ruban.

En variante du procédé précédant, un revêtement d'oxyde de cobalt est formé sur le verre flotté dans les mêmes conditions que précédemment excepté que du gaz préchauffé est déchargé en continu par le conduit 17, comme représenté en trait interrompu dans la figure 1. Ceci a pour effet de modifier les conditions de température de l'atmosphère que traversent les gouttelettes pour aller vers le ruban de verre et a pour résultat que l'épaisseur du revêtement présente un degré d'uniformité encore plus grand sur la largeur du ruban. La température de l'air déchargé par le conduit 17 peut être contrôlée de manière à compenser les effets de toutes les décélérations du pulvérisateur près des extrémités de son parcours en va-et-vient.

Exemple 2

Un ruban de verre flotté ayant une largeur d'environ 2,5 mètres et se déplaçant depuis la cuve de flottage à une vitesse de 4,5 mètres par minute, est revêtu au moyen d'un dispositif de revêtement tel que celui représenté à la figure 1, dépourvu de canalisation 17.

La température du verre lorsqu'il approche du compartiment de chauffage 11 est 580°C à sa partie centrale et 560° près des bords du ruban.

Tous les brûleurs radiants au gaz 14 et 15 sont mis en activité de manière à chauffer le ruban sur la totalité de sa largeur pendant son passage sous le compartiment de chauffage 11. La température de corps noir des éléments radiants placés au-dessus de la partie centrale du ruban de verre est 1.200°C et les éléments radiants situés au-dessus des parties marginales du ruban fonctionnent à une température quelque peu plus élevée, de façon à porter la température du verre à environ 630°C sur la totalité de la largeur du ruban.

Le pulvérisateur 7, qui est un pistolet de type conventionnel, est animé d'un mouvement de va-et-vient sur la totalité de la largeur du parcours du ruban à une hauteur de 25 cm au-dessus du

ruban et est incliné à 30° sur le plan du ruban. Le pulvérisateur est alimenté par de l'air en tant que gaz porteur, et une solution aqueuse formée par dissolution de chlorure d'étain hydraté ($SnCl_2 . 2H_2O$) dans de l'eau et par addition d'une petite quantité de NH_4HF_2. Le débit d'alimentation en solution de revêtement du pulvérisateur et sa vitesse de parcours en va-et-vient sont ajustés de manière à former un revêtement de SnO_2 ayant une épaisseur d'environ 7.500 Å. Le revêtement présente un bon pouvoir réflecteur vis-à-vis de l'infra-rouge dans la gamme de longueurs d'ondes comprise entre 2,6 et 40 microns. L'examen du revêtement montre qu'il est de bonne qualité optique et d'épaisseur substantiellement uniforme sur la totalité de la largeur du ruban.

Dans un procédé comparatif, le chauffage du ruban de verre sur la totalité de sa largeur, préalablement à son entrée au poste de revêtement, est effectué au moyen d'éléments radiants à résistance électrique au lieu des brûleurs au gaz et sans utiliser les écrans 12, 13. On a trouvé qu'on pouvait encore obtenir un revêtement dont le degré d'uniformité d'épaisseur est élevé mais le débit de chaleur provenant des radiateurs devait être plus élevé en raison de l'absence d'écrans. De plus la stabilité du courant de gouttelettes émis par le pulvérisateur a tendance à être troublée par des courants de convection le long de la galerie. Cependant on a trouvé que ceci pouvait être évité en utilisant les éléments radiants de chauffage en conjugaison avec un écran unique, qui peut être soit l'écran 12 soit l'écran 13, mais de préférence l'écran 13.

Exemple 3

Un ruban de verre flotté d'environ 2,5 mètres de large et se déplaçant depuis la cuve de flottage à 15 mètres par minute est revêtu par un procédé selon l'invention utilisant un processus de revêtement en phase vapeur. Le ruban est chauffé au moyen d'éléments radiants placés au-dessus du parcours du ruban pour accroître la température du verre jusqu'à une température substantiellement uniforme de 600°C. En l'absence d'un tel chauffage la température du verre à son entrée au poste de revêtement aurait été approximativement 575°C au centre du ruban et plus froide près de ses bords. A son entrée au poste de revêtement le ruban chauffé est mis en contact avec

un mélange de vapeurs contenant $SnCl_4$ et $SbCl_5$ (agent dopant) ayant un rapport volumique de 100:1, entraîné par un courant d'azote. On fait s'écouler le courant de vapeur le long de la face supérieure du ruban de verre, dans la direction de son déplacement par alimentation continue de vapeur à l'intérieur d'un passage étroit défini d'une part par le ruban de verre et d'autre part par un capot s'étendant au-dessus du ruban de verre et par extraction des vapeurs résiduelles dans un conduit d'évacuation à l'extrémité aval de ce passage. Le passage à 50 cm le long et sa hauteur décroit de 25 mm à l'extrémité amont (entrée) jusqu'à 10 mm à l'extrémité aval (sortie). Le passage s'étend au-dessus de la largeur du ruban excepté des zones marginales étroites ayant chacune une largeur de 10 cm. Une disposition convenable d'un tel capot et d'une telle canalisation d'évacuation et des moyens pour amener des vapeurs le long du ruban de verre, en-dessous du capot, est illustrée dans le brevet britannique 1.524.326. Le débit d'alimentation du mélange de vapeurs dans le passage et les forces d'aspiration à l'intérieur de la canalisation d'évacuation sont règlés de manière à maintenir le long du passage un écoulement substantiellement non turbulent de vapeur, mélangée à de l'air dont l'écoulement est induit à l'intérieur et le long du passage, par l'alimentation du mélange de vapeurs à l'intérieur du passage telle que décrite, et de manière telle qu'un revêtement de SnO_2 comprenant une petite quantité de Sb_2O_5 et ayant une épaisseur de 2.500 Å se forme sur le ruban de verre. Le revêtement regardé en lumière réfléchie a une teinte verte et le verre revêtu a la propriété de réfléchir une proportion appréciable de rayonnement incident dans la région spectrale de l'infra-rouge lointain. On a trouvé que le revêtement a une épaisseur uniforme et des propriétés optiques uniformes sur toute la largeur du ruban.

Exemple 4

Un ruban de verre de 3 mètres de large est étiré dans une étireuse du type Libbey-Owens à une vitesse de l'ordre de 1 mètre par minute et est revêtu dans une installation telle que celle représentée à la figure 2, pourvue de l'écran inférieur 45, mais dépourvue de l'écran 46 au-dessus du conduit d'évacuation 40. La température du verre, mesurée entre le compartiment d'étirage et le compartiment de chauffage 31 est 610°C à la région centrale du ruban et décroît vers ses bords.

Les écrans 32 et 33 formant les cloisons amont et aval du compartiment de chauffage 31 sont installés ainsi que le montre la figure, correspondant à une distance d'environ 80 cm entre cloisons. Les cloisons sont placées de manière que leurs bords inférieurs soient à 12 mm au-dessus du ruban de verre.

De l'air préchauffé est déchargé, sous un débit de 900 Nm3/h. et sous une inclinaison vers le bas et vers l'arrière dans le compartiment 31 (ainsi que l'indique la flèche 44) par une série de conduits 36 s'étendant transversalement au parcours du ruban, la température de l'air étant plus élevée au-dessus des zones marginales du parcours du ruban qu'à sa région centrale. Le débit de l'air fourni aux conduits est suffisant pour maintenir un écoulement continu d'air hors du compartiment 31 par chacune des fentes 34 et 35 et ce débit et la température de préchauffage de l'air sont, tels que la température des zones marginales du ruban croisse de façon que le ruban de verre à son entrée au poste de revêtement ait une température d'environ 610°C sur la totalité de sa largeur.

Le système d'évacuation fonctionne de manière à extraire 6.000 Nm3/h. au moyen des conduits d'évacuation 38, 39 et 40.

Les pulvérisateurs 29 et 30 sont des pistolets de type conventionnel et travaillent à une pression de l'ordre de 4 kg/cm2. Les pistolets sont placés à une hauteur de 30 cm et 20 cm respectivement au-dessus du ruban de verre. Le pulvérisateur 29 fait un angle de 30° et le pulvérisateur 30, un angle de 45° sur le plan du ruban.

Le pulvérisateur 30 est alimenté au moyen d'une solution à 5 % en volume de dibutyldiacétate d'étain dans de la diméthylformamide et est animé d'un mouvement de va-et-vient au travers de la totalité de la largeur du parcours du ruban. Le débit d'alimentation en solution de revêtement du pulvérisateur et sa vitesse de va-et-vient sont tels qu'une sous-couche d'oxyde d'étain ayant une épaisseur uniforme de 60 Å se forme sur le ruban de verre.

Le pulvérisateur 29 est alimenté par une solution aqueuse formée en dissolvant du chlorure d'étain hydraté ($SnCl_2.2H_2O$) dans de l'eau à raison de 375 gr. par litre et en ajoutant par litre 55 gr. de bifluorure d'ammonium (NH_4HF_2) et le débit d'alimentation en cette solution et la vitesse de va-et-vient du pulvérisateur sont tels qu'il

se forme au-dessus de la sous-couche d'oxyde d'étain un revêtement d'oxyde d'étain ayant une épaisseur de 7.500 Å. L'examen du verre revêtu montre que les revêtements sont de qualité uniformément bonne sur la totalité de la largeur du ruban. Le revêtement est de qualité plus élevée, notamment en raison d'une plus grande uniformité, que celui que l'on peut obtenir en l'absence des écrans 32 et 33 et d'alimentation en air préchauffé mais toutes autres conditions étant égales. En l'absence de chauffage des parties marginales du ruban de verre l'épaisseur du revêtement sur ces parties aurait été moindre.

Dans un essai comparatif l'air préchauffé est déchargé verticalement vers le bas par les conduits 36, toutes autres conditions restant telles qu'elles ont été décrites antérieurement. On a trouvé que le débit de déchargement de l'air préchauffé à l'intérieur du compartiment devait être accru jusqu'à 1.200 Nm3/h pour obtenir la même qualité de revêtement.

Dans un autre essai comparatif le revêtement a été exécuté ainsi qu'on l'a décrit dans l'exemple 4 ci-dessus et après un certain temps l'écran 33 a été progressivement relevé de sa position initiale à 12 mm au-dessus du ruban de verre. On a trouvé que l'écran pouvait être relevé jusqu'à 30 mm au-dessus du ruban avant que de l'air préchauffé cesse de s'échapper par la fente 34 vers l'amont depuis le compartiment de chauffage.

Exemple 5

Un ruban de verre étiré est revêtu par le procédé de l'exemple 4 mais avec la modification que l'on a supprimé le second écran inférieur 45 et que l'air préchauffé est déchargé verticalement vers le bas par les conduits 36 (ainsi que l'indique la flèche 37) et l'écran 32 est placé à une hauteur de 30 mm au-dessus du ruban de verre. Dans ces conditions une qualité de revêtement aussi bonne que celle obtenue dans l'exemple 4 peut être obtenue pourvu que le débit d'alimentation des conduits 36 en air préchauffé soit suffisamment augmenté. On a trouvé qu'un débit approprié est 1.800 Nm3/h.

Exemple 6

On a mis en oeuvre un procédé correspondant à l'exemple 5 mais avec la modification que le dispositif comporte un écran 46 au-dessus du conduit d'évacuation 40 et un second écran inférieur 45

en-dessous du parcours du ruban et que les deux écrans 32 et 33 sont placés à une hauteur de 18 mm au-dessus du ruban. Le débit d'alimentation des conduits 36 en air préchauffé au-dessus des parties marginales du ruban de verre est 1.200 Nm3/h. Dans ces conditions on obtient des revêtements de qualité comparable à ceux obtenus dans l'exemple 4.

REVENDICATIONS

1. Procédé de formation d'un revêtement de métal ou de composé métallique sur une face d'un ruban de verre chaud venant d'être formé, pendant son déplacement depuis une installation de formage de verre plat, par mise en contact de cette face, à un poste de revêtement, avec un ou des milieu(x) fluide(s) comprenant une ou des substance(s) à partir de laquelle ou desquelles le revêtement de métal ou de composé métallique est formé sur cette face, caractérisé en ce que, en préparation à la formation du revêtement, le verre (4, 23) est conditionné thermiquement à un poste de conditionnement thermique situé entre l'installation de formage du verre et le poste de revêtement de manière à éliminer on réduire les gradients de température au travers de la largeur du ruban à revêtir.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le poste de conditionnement thermique est un poste de chauffage qui est contrôlé de manière que une ou plusieurs parties de la largeur du ruban soi(en)t chauffée(s) sélectivement ou de façon différentielle.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que de la chaleur est fournie, au poste de chauffage, de manière à chauffer seulement les parties marginales de la largeur du ruban à revêtir.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que de la chaleur est fournie, au poste de chauffage, de façon que la totalité de la largeur du ruban à revêtir soit chauffée mais à un niveau qui varie transversalement au ruban.

5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que de la chaleur est fournie, au poste de chauffage, à partir d'un ou plusieurs élément(s) radiant(s) (14, 15).

6. Procédé selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que de la chaleur est fournie, au poste de chauffage, entièrement ou principalement en introduisant dans l'ambiance surmontant le ruban de verre, du gaz préchauffé (37, 44) provenant d'une source extérieure.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que un écran transversal (13, 33) surmonte le parcours du ruban, entre les postes de revêtement et de conditionnement ther-

mique.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le ruban de verre (4, 23) est chauffé, au poste de conditionnement thermique, par de la chaleur provenant d'un compartiment (11, 31) (ci-après dénommé "compartiment de contrôle de la température") qui est situé au-dessus du ruban et dont l'intérieur est exposé au ruban, ce compartiment présentant des cloisons amont (12, 32) et aval (13, 33) dont les bords inférieurs sont espacés du ruban.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que une ou plusieurs cloisons est(sont) présente(s) dans le compartiment de contrôle de température (11, 31) et divisent celui-ci en sections côte-à-côte de manière à favoriser le conditionnement thermique sélectif ou différentiel de parties de la largeur du ruban.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que le conditionnement thermique du ruban de verre (4, 23) au poste de conditionnement thermique, est réalisé entièrement ou principalement en alimentant le compartiment de contrôle de température (31) en gaz préchauffé provenant d'une source extérieure, et le débit de gaz chaud dans le compartiment (31) est suffisant pour maintenir, depuis le compartiment, un courant continu amont et aval de gaz passant par les fentes (34, 35) entre le ruban de verre (23) et les bords des cloisons amont (32) et aval (33) du compartiment.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que du gaz chaud est introduit dans le compartiment (31) dans une direction (44) inclinée vers le bas, dirigée vers la fente amont.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le conditionnement du ruban de verre (4, 23), au poste de conditionnement thermique, est contrôlé automatiquement en réponse à des signaux émis par un dispositif qui mesure les épaisseurs du revêtement sur le ruban de verre (4, 23) à un poste de détection situé en aval du poste de revêtement.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le revêtement est formé à partir d'un composé générateur de revêtement qui est pulvérisé en solution sur le ruban de verre (4), les gouttelettes pulvérisées formant au moins un courant qui est incliné vers le bas vers le ruban (4) dans la direction de son

déplacement (5) ou en direction opposée, et en ce que au moins un courant (18) de gaz préchauffé est déchargé dans la même direction au-dessus du ruban de verre et ce(s) courant(s) de gaz influence(nt) la température des gouttelettes pulvérisées sur leur trajet vers le ruban de verre (4).

14. Dispositif de revêtement d'un ruban de verre chaud venant d'être formé, pendant son déplacement à partir d'une installation de formage de verre plat, comportant des moyens (7-10, 29, 30) pour décharger sur le verre (4, 23) un ou plusieurs fluide(s) de revêtement à un poste de revêtement, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens (14-16, 36) par lesquels la température d'une ou de plusieurs parties de la largeur du ruban peut être conditionnée sélectivement ou de façon différentielle à un poste de conditionnement thermique situé entre l'installation de formage de verre plat et le poste de revêtement, de manière à éliminer ou à réduire les gradients de température au travers de la largeur du ruban à revêtir.

15. Dispositif selon la revendication 14, caractérisé en ce que le poste de conditionnement thermique est constitué d'un poste de chauffage comportant des moyens de chauffage (14-15, 36).

16. Dispositif selon la revendication 15, caractérisé en ce que les moyens de chauffage (14 - 15, 36) sont disposés pour chauffer seulement les parties marginales opposées de la largeur du ruban à revêtir.

17. Dispositif selon la revendication 15, caractérisé en ce que les moyens de chauffage (14 -15, 36) sont disposés pour chauffer l'entièreté de la largeur du ruban à revêtir mais à un niveau qui varie transversalement au ruban.

18. Dispositif selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens de règlage qui peuvent faire varier la distribution sélective ou différentielle de chaleur au poste de chauffage.

19. Dispositif selon l'une des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que les moyens de chauffage comportent des éléments radiants (14, 15).

20. Dispositif selon l'une des revendications 15 à 19, caractérisé en ce que les moyens de chauffage (36) sont disposés pour

chauffer le verre entièrement ou principalement par introduction de gaz préchauffé (37, 44), provenant d'une source extérieure, dans l'ambiance surmontant le ruban de verre (23) au poste de chauffage, en ce que ces moyens de chauffage comprennent un conduit (36) pourvu d'orifices de déchargement de gaz disposés sur au moins certaines parties du parcours du ruban au poste de chauffage et en ce que les moyens de chauffage sont disposés de manière que des courants de gaz à différentes températures peuvent être fournis à différents orifices de déchargement.

21. Dispositif selon l'une des revendications 14 à 20, caractérisé en ce qu'il existe une cloison transversale (13, 33) au-dessus du parcours du ruban, entre les postes de conditionnement thermique et de revêtement.

22. Dispositif selon l'une des revendications 15 à 20, caractérisé en ce que les moyens de chauffage (14-16, 36) sont disposés pour fournir de la chaleur au ruban de verre (4, 23) depuis un compartiment (11, 31) (ci-après dénommé "compartiment de contrôle de température") qui est situé au-dessus du parcours du ruban de verre et dont l'intérieur est exposé à ce parcours, ce compartiment présentant des cloisons amont (12, 32) et aval (13, 33) dont les bords inférieurs sont espacés du parcours du ruban.

23. Dispositif selon la revendication 22, caractérisé en ce que l'intérieur du compartiment de contrôle de température (11, 31) est pourvu d'une ou de plusieurs cloison(s) qui divise(nt) le compartiment en sections côte-à-côte, ces cloisons étant destinées à concentrer l'action des moyens de chauffage sur des portions particulières de la largeur du ruban à revêtir.

24. Dispositif selon l'une des revendications 22 ou 23, caractérisé en ce que les moyens de chauffage comportent un conduit de déchargement de gaz (36) disposé de façon à décharger du gaz préchauffé provenant d'une source extérieure dans le compartiment de contrôle de température.

25. Dispositif selon la revendication 24, caractérisé en ce que le conduit de déchargement de gaz (36) est disposé de manière à décharger, dans le compartiment de contrôle de température, du gaz préchauffé, dans une direction (44) inclinée vers le bas vers la

fente entre la paroi amont (32) du compartiment (31) et le parcours du ruban de verre.

26. Dispositif selon l'une des revendications 14 à 25, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens de détermination de l'épaisseur du revêtement sur le ruban de verre en mouvement (4, 23), et des moyens émettant des signaux qui contrôlent automatiquement l'apport de chaleur au verre, au poste de conditionnement.

Pl. Unique

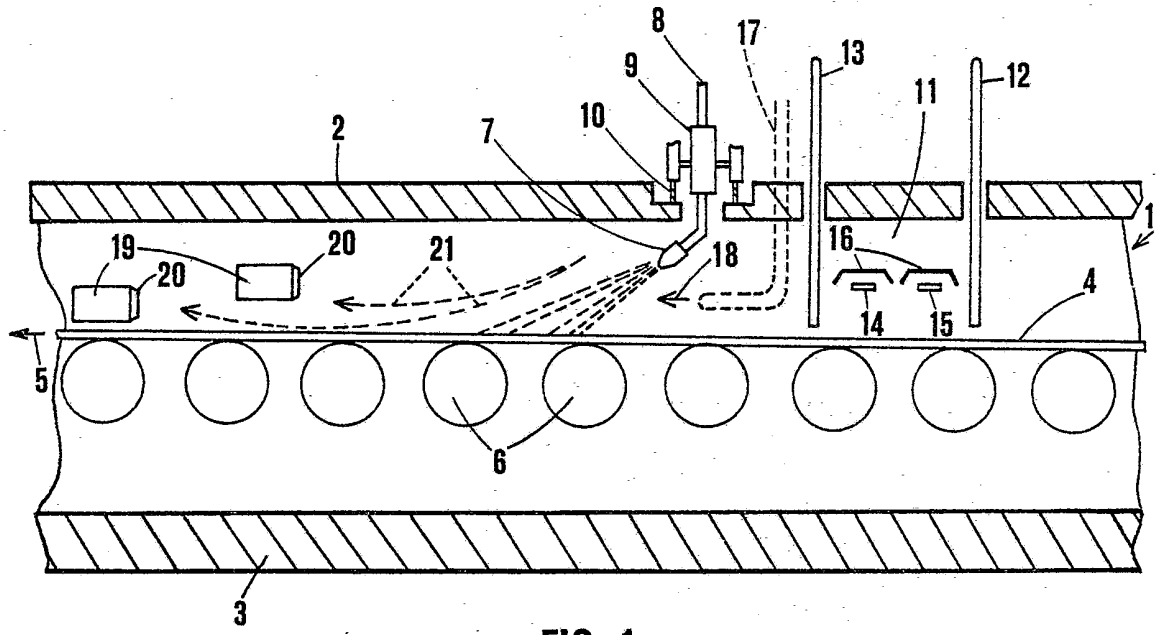


FIG. 1

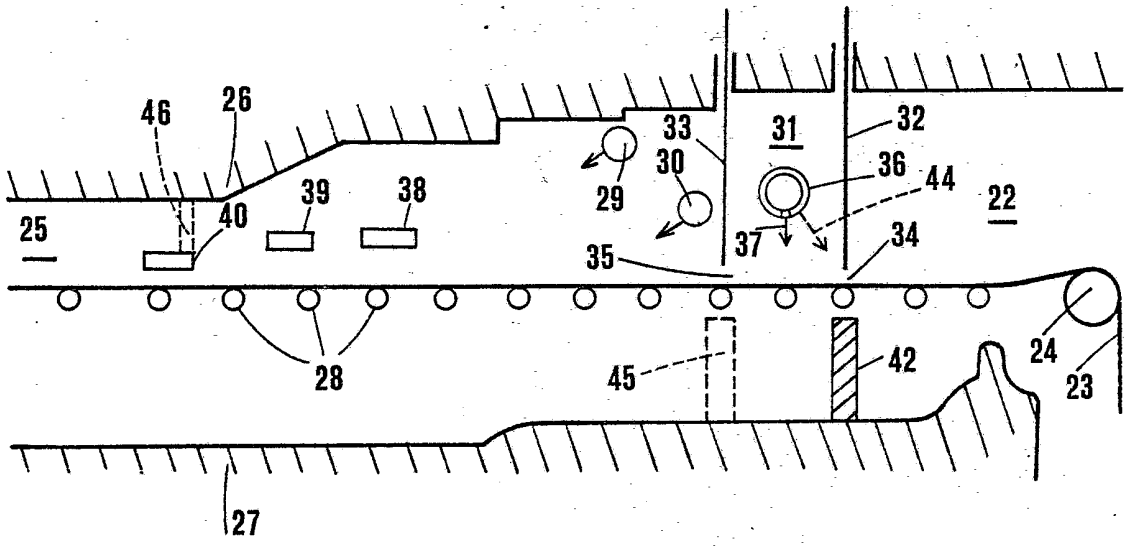


FIG. 2