

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 030 496

②① N° d'enregistrement national :

14 62599

⑤① Int Cl⁸ : **C 03 C 17/38** (2016.01)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 17.12.14.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 24.06.16 Bulletin 16/25.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : WANAKULE NISITA et LECOINTRE
AURELIE.

⑦③ Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : SAINT-GOBAIN RECHERCHE.

⑤④ **VITRAGE DE CONTROLE THERMIQUE MUNI D'UN FILM POLYMERE PROTECTEUR.**

⑤⑦ L'invention a pour objet un vitrage comprenant au
moins un substrat muni d'un empilement de couches
minces réfléchissant le rayonnement infrarouge, dans le-
quel ledit empilement est recouvert d'un film polymère pro-
tecteur en PVDC (PolyVinylidène Chloré) ou en un
copolymère à base de PVDC, l'épaisseur du film polymère
étant inférieure à 10 micromètres.

FR 3 030 496 - A1



VITRAGE DE CONTROLE THERMIQUE MUNI D'UN FILM POLYMERE PROTECTEUR

5

L'invention concerne les vitrages comprenant un empilement de couches minces agissant sur le rayonnement infrarouge IR, du type solaire (proche IR) ou thermique (IR lointain).

Un vitrage selon l'invention est plus particulièrement adapté pour
10 équiper des bâtiments, même s'il n'y est pas limité et que notamment on puisse également l'utiliser dans le domaine automobile, comme vitre latérale, toit ouvrant ou encore lunette arrière. Il est également apte à être utilisé comme vitrine ou porte de réfrigérateur à fonction antibuée (anticondensation), notamment pour équiper les présentoirs des produits
15 congelés en supermarchés.

De façon connue, en sélectionnant la nature chimique, les épaisseurs et la succession des couches minces constituant l'empilement, on peut agir de façon significative sur la quantité d'énergie du rayonnement solaire entrant ou sortant d'un local ou d'un habitacle. En
20 particulier, un tel vitrage permet d'éviter à l'intérieur de ceux-ci un échauffement excessif en été et contribue ainsi à limiter la consommation d'énergie nécessaire à leur climatisation. Selon un autre aspect de l'invention, celle-ci se rapporte également à des vitrages d'isolation thermique, souvent appelés vitrages low-e ou basse émissivité dans le
25 domaine, plus particulièrement destinés à l'isolation thermique des bâtiments ou véhicules. La fonction low-e peut également avantageusement être utilisée dans les parties vitrées des appareils réfrigérés du type vitrine ou porte de réfrigérateur à fonction antibuée.

Ces vitrages à couches sont soumis à un certain nombre de
30 contraintes : en ce qui concerne les vitrages, les couches employées doivent être, en premier lieu, suffisamment filtrantes vis-à-vis du rayonnement solaire, c'est-à-dire qu'elles doivent permettre l'isolation thermique en laissant toutefois passer au moins une partie de la lumière, telle que mesurée par la transmission lumineuse T_L . En outre, ces

performances thermiques doivent préserver l'aspect optique, l'esthétisme du vitrage : il est ainsi souhaitable de pouvoir moduler le niveau de transmission lumineuse du substrat, tout en gardant une couleur jugée esthétique et de préférence sensiblement neutre, tout particulièrement en
5 réflexion extérieure et/ou intérieure.

Selon un autre aspect essentiel, ces couches doivent aussi être suffisamment durables, et cela d'autant plus si, dans le vitrage une fois monté, elles sont positionnées sur l'une des faces externes (extérieures) du vitrage (par opposition aux faces intérieurs ou internes, tournées vers la
10 lame de gaz intercalaire d'un double vitrage par exemple ou encore vers le feuillet thermoplastique d'un vitrage feuilleté).

On connaît aujourd'hui de très nombreux empilements dits de « contrôle thermique », c'est-à-dire permettant de réguler le flux de chaleur
15 entrant ou sortant des surfaces vitrées équipant le bâtiment ou de l'habitable.

Ils sont regroupés sous la désignation de vitrage d'isolation thermique. Ils sont commercialisés et utilisés essentiellement selon deux catégories :

- 20 - soit pour assurer essentiellement une protection de l'habitation du rayonnement solaire et en éviter une surchauffe, de tels vitrages étant qualifiés dans le métier de vitrages antisolaires,
- soit pour assurer essentiellement une isolation thermique de l'habitation et éviter les déperditions de chaleur, ces vitrages étant
25 alors qualifiés de vitrages isolants.

Par antisolaire, on entend ainsi au sens de la présente invention la faculté du vitrage de limiter le flux énergétique, en particulier le rayonnement Infrarouge solaire (IRS) le traversant depuis l'extérieur vers l'intérieur de l'habitation ou de l'habitable.

30 Par isolant thermique, on entend ainsi un vitrage muni d'au moins une couche fonctionnelle lui conférant une déperdition énergétique diminuée, ladite couche présentant des propriétés de réflexion du rayonnement IR thermique (aussi appelé infrarouge moyen) compris entre 3 et 50 micromètres.

Dans certains pays, les normes impliquent que les vitrages présentent des propriétés à la fois antisolaire et d'isolation thermique.

De façon bien connue, par exemple décrite dans la publication de référence « Les techniques de l'ingénieur, *Vitrage à isolation thermique renforcée*, C3635 (2004)», une telle propriété de réflexion est directement
5 fonction de l'émissivité de la face du vitrage munie de l'empilement comprenant la ou les couches fonctionnelles.

D'une manière générale, toutes les caractéristiques lumineuses et thermiques présentées dans la présente description sont obtenues selon
10 les principes et méthodes décrits dans les normes internationales ISO 9050 (2003) et ISO 10292 (1994) ou encore NF EN 12898 : 2001, se rapportant à la détermination des caractéristiques lumineuses et énergétiques des vitrages utilisés dans le verre pour la construction.

Associés au substrat verrier, ces revêtements doivent également de
15 préférence être esthétiquement plaisants, c'est-à-dire que le vitrage muni de son empilement doit présenter une colorimétrie, en transmission comme en réflexion suffisamment neutre pour ne pas incommoder les utilisateurs, ou alternativement une teinte légèrement bleue ou verte, notamment dans le domaine du bâtiment. Par couleur neutre ou
20 teinte bleue-verte, on entend au sens de la présente invention, dans le système de colorimétrie CIE LAB (L^* , a^* , b^*), une valeur absolue a^* inférieure ou égale à 10 et une valeur b^* de préférence négative.

Les empilements les plus performants commercialisés à l'heure actuelle pour résoudre les problèmes précédents incorporent une couche
25 fonctionnelle (c'est-à-dire responsable des propriétés de réflexion du rayonnement IR) métallique en métal précieux du type or ou argent ou encore en cuivre (ou en un alliage entre ces métaux), en particulier en argent, fonctionnant essentiellement sur le mode de la réflexion d'une majeure partie du rayonnement IR (infrarouge) incident. Ces empilements
30 peuvent utilisés avantageusement en tant que vitrages du type bas émissifs (ou low-e en anglais) pour l'isolation thermique des bâtiments mais peuvent également, de façon plus limitées, être utilisés comme vitrage de contrôle solaire.

Ces couches sont cependant très sensibles à l'humidité et sont donc exclusivement utilisées dans des doubles vitrages, en face 2 ou 3 de celui-ci, pour être protégées de l'humidité. Il est admis aujourd'hui qu'il n'est pas possible de déposer de telles couches sur des vitrages simples (aussi appelés monolithiques) ou encore sur la face la plus extérieure d'un vitrage multiple (appelée face 1 par convention) ou encore sur la face intérieure d'un vitrage multiple (appelée face 4 par convention pour un double vitrage) car celles-ci se dégradent très rapidement et s'oxyde sous l'action de l'humidité extérieure ou même présente en intérieur. De telles couches ne sont donc pas durables en face externe. Même si elle n'est pas limitée à de telles couches, l'un des objets principaux de la présente invention est de proposer des vitrages munis d'empilements de couches agissant sur la quantité de chaleur traversant le vitrage et dont au moins l'une est en cuivre ou en métal précieux Ag ou Au), plus particulièrement en argent.

Dans le but de permettre le dépôt d'un empilement comprenant au moins une couche en argent sur une face extérieure (interne ou externe) il a déjà été proposé dans la littérature de le protéger par un film en matière plastique polymère, qui recouvre ledit empilement après son dépôt. On peut citer par exemple les demandes suivantes :

La demande WO 2013089185 décrit une configuration selon laquelle on utilise un polymère du type polyacrylonitrile (PAN) ou polyméthacrylonitrile (PMAN), déposé sur un empilement réfléchissant les IR, lui-même étant disposé sur un substrat. Il est indiqué que le polymère permet de protéger l'empilement en augmentant sa résistance à l'abrasion et sa résistance mécanique, notamment lorsqu'il est soumis à des contraintes nées de variations thermiques extérieures.

La demande de brevet EP2685294 décrit alternativement l'utilisation d'un film plastique protecteur en polycyclooléfine dans le but de rendre un empilement externe réfléchissant les IR résistant mécaniquement.

La demande de brevet Française FR2414114 décrit l'utilisation comme couche protectrice l'utilisation d'un polymère polyéthylène (PE), polypropylène (PP) ou polyacrylonitrile (PAN).

Le choix du matériau polymère protecteur, selon ces documents de l'art, est guidé par la qualité de la protection mécanique et la résistance à la corrosion qu'il confère à l'empilement.

Selon la présente invention, d'autres critères apparaissent cependant
5 nécessaires pour la bonne mise en œuvre du film protecteur.

En tout premier lieu, le film protecteur ne doit pas perturber les propriétés optiques et énergétiques du vitrage dans lequel il est incorporé et en particulier ceux conférés par l'empilement de couches minces agissant sur la quantité de chaleur traversant le vitrage (c'est-à-dire à
10 fonction Low-e ou antisolaire).

Un autre paramètre essentiel réside dans la facilité avec laquelle le film protecteur peut être déposé sur l'empilement et sa compatibilité chimique avec celui-ci et en particulier avec la couche de matériau diélectrique la plus externe dudit empilement, le plus souvent une couche
15 d'oxyde tel qu'un oxyde de silicium, de titane, d'étain, de zinc, ou encore d'un mélange de zinc et d'étain. Une compatibilité insuffisante entre le polymère et la couche externe de l'empilement se traduit en particulier par un arrachement probable dudit polymère à brève ou longue échéance et la perte des propriétés de contrôle thermique du vitrage.

20

La présente invention a ainsi pour objet de proposer un vitrage utilisable pour le contrôle thermique, notamment un vitrage antisolaire ou un vitrage dit de basse émissivité, ou encore un vitrage pour vitrine ou porte de réfrigérateur, incorporant notamment une couche métallique
25 précédemment citée dans un empilement Low-e ou antisolaire disposé sur une des faces externes dudit vitrage et qui soit durable dans le temps.

Plus précisément, la présente invention se rapporte dans sa forme la plus générale à un vitrage comprenant au moins un substrat muni d'un
30 empilement de couches minces réfléchissant le rayonnement infrarouge, dans lequel ledit empilement est recouvert d'un film polymère protecteur en PVDC (PolyVinylidène Chloré) ou en un copolymère à base de PVDC, l'épaisseur du film polymère étant inférieure à 10 micromètres.

Selon des modes préférés mais non limitatifs de réalisation de la présente invention :

- Le substrat est une feuille de verre.
- L'empilement de couches minces réfléchissant le rayonnement infrarouge comprend au moins une couche métallique choisie parmi l'argent, le cuivre, l'or et leurs alliages, de préférence encore l'argent ou un alliage à base d'argent (c'est-à-dire comprenant plus de 80% atomique d'argent).
- L'empilement de couches minces réfléchissant le rayonnement infrarouge comprend comme couche supérieure une couche diélectrique d'oxyde, de nitrure ou d'oxynitrure, de préférence d'oxyde, sur laquelle est déposé directement le film protecteur externe.
- Ladite couche supérieure est un oxyde choisi parmi les oxydes de zinc, de silicium, d'étain, de titane, de zinc et d'étain.
- Ladite couche supérieure est un nitrure de silicium et/ou d'aluminium.
- L'épaisseur du film polymère en PVDC ou en copolymère à base de PVDC est inférieure à 7 micromètres.
- L'épaisseur du film polymère en PVDC ou en copolymère à base de PVDC est supérieure ou égale à environ 1 micromètre et de préférence est supérieure ou égale à 2 micromètres.
- Ledit vitrage est un vitrage simple comprenant un unique substrat verrier, sur lequel ledit empilement de couches minces réfléchissant le rayonnement infrarouge, recouvert d'un film polymère protecteur en PVDC ou en copolymère à base de PVDC, est disposé sur une face externe du vitrage.
- Ledit vitrage est un vitrage multiple, comprenant au moins deux substrats verriers, l'empilement de couches minces réfléchissant le rayonnement infrarouge, recouvert d'un film polymère protecteur en PVDC ou en copolymère à base de PVDC, est disposé sur une face externe du vitrage.
- Le vitrage multiple comprend sur une face externe un premier empilement de couches minces réfléchissant le rayonnement

infrarouge, recouvert d'un film polymère protecteur en PVDC ou en copolymère à base de PVDC et sur une face interne un deuxième empilement de couches minces réfléchissant le rayonnement infrarouge.

5 L'invention se rapporte aussi à une utilisation d'un vitrage tel que décrit précédemment en tant que vitrage à fonction anticondensation, dans lequel ledit empilement de couches minces réfléchissant le rayonnement infrarouge recouvert d'un film polymère protecteur en PVDC ou en copolymère à base de PVDC étant disposé sur la face extérieure du
10 vitrage.

Le vitrage décrit précédemment peut également être utilisé en tant que vitrage à fonction antisolaire ou de contrôle thermique, ledit empilement de couches minces réfléchissant le rayonnement infrarouge recouvert d'un film polymère protecteur en PVDC ou en copolymère à base
15 de PVDC étant disposé sur la face intérieure du vitrage (c'est-à-dire celle orientée vers l'intérieur de l'habitation ou de l'habitable).

On donne les définitions suivantes :

Par rayonnement infrarouge, on entend le rayonnement IR proche
20 ou solaire de longueur d'onde comprise entre 0,78 et 3 micromètres et le rayonnement IR thermique (ou moyen) de longueur d'onde comprise entre 3 et 50 micromètres.

Un vitrage antisolaire (ou de contrôle solaire) a pour fonction de réfléchir une majeure partie du proche IR issu du rayonnement solaire
25 pour éviter le réchauffement de l'habitation ou de l'habitable.

Un vitrage de contrôle thermique a pour fonction de réfléchir une majeure partie de l'IR thermique pour éviter la déperdition de chaleur de l'habitation/de l'habitable vers l'extérieur.

Par polymère en PVDC, on entend un composé obtenu par
30 homopolymérisation du chlorure de vinylidène monomère et de formulation générale $[-CH_2-CCl_2-]_n$.

Par copolymère à base de PVDC on entend un copolymère de vinylidène, au sens de l'article de référence « Les techniques de l'ingénieur, J6570, PVDC et copolymère de vinylidène, partie 1 », c'est-à-dire un

polymère obtenu par copolymérisation du chlorure de vinylidène avec une quantité inférieure à 25% poids d'autres monomères tels que le chlorure de vinyle (PVC), des acryliques de méthyle, éthyle ou butyle, l'acrylonitrile, le méthacrylate de méthyle ou encore le méthacrylonitrile, ou encore des
5 acides carboxyliques insaturés, sans que cette liste soit cependant exhaustive.

Ces copolymères répondent à la formule générale $[-(\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{A}_y)_n]$,
A représentant les différents motifs monomères autres que le chlorure de vinylidène dont la proportion varie entre 5 et 25% de la masse totale du
10 polymère.

Selon une première configuration d'un vitrage selon l'invention, le vitrage est simple, c'est-à-dire qu'il comprend un unique substrat verrier sur lequel est disposé un empilement agissant sur le rayonnement
15 infrarouge incorporant une succession de couches minces dont une couche d'argent, d'épaisseur par exemple de l'ordre de 7 à 20 nanomètres, réfléchissant les infrarouges. La couche d'argent comprend au-dessus et en dessous dans l'empilement des couches de matériau diélectrique d'oxydes ou de nitrure de silicium. Sur l'empilement, on dépose un film
20 polymère en PVDC ou en copolymère à base de PVDC, au sens décrit précédemment. Le film polymère en PVDC ou en copolymère à base de PVDC permet d'exposer l'empilement sur une face externe (vers intérieur ou vers l'extérieur) du vitrage et d'en garantir sa durabilité, comme il sera démontré par la suite. Dans un tel vitrage utilisé par exemple comme
25 fenêtre pour le bâtiment, la face sur laquelle sont déposés l'empilement et le film protecteur est tourné vers l'intérieur du bâtiment. Cette configuration permet l'utilisation du vitrage simple comme vitrage antisolaire ou encore comme vitrage Low-e.

Selon une seconde configuration d'un vitrage selon l'invention, le
30 vitrage est double ou triple, c'est-à-dire qu'il comprend deux ou trois substrats verriers séparés par une lame de gaz ou encore un feuillet thermoplastique du type PVB. Sur une face externe du vitrage multiple est disposé l'empilement 2 agissant sur le rayonnement infrarouge. Sur l'empilement, on dépose un film polymère en PVDC ou en copolymère à

base de PVDC, au sens décrit précédemment. Le film polymère en PVDC ou en copolymère à base de PVDC permet d'exposer l'empilement sur une face externe (vers intérieur ou vers l'extérieur) du vitrage et d'en garantir sa durabilité, comme il sera démontré par la suite.

5 Selon une première réalisation d'un tel vitrage, par exemple comme fenêtre pour le bâtiment, l'empilement est présent sur la face 1 du vitrage multiple, le film protecteur étant tourné vers l'extérieur du bâtiment (conventionnellement, on numérote les faces des substrats verriers d'un vitrage simple ou multiple depuis l'extérieur vers l'intérieur de
10 l'habitacle/du local qu'il équipe). Cette configuration permet de limiter la condensation sur ladite face extérieure d'un vitrage multiple, en particulier les triples vitrages très isolants.

 Selon une deuxième réalisation d'un tel vitrage comme fenêtre pour le bâtiment, celui est disposé sur la face 4 du double vitrage ou la face 6
15 d'un triple vitrage, de telle façon que la face sur laquelle sont déposés l'empilement et le film protecteur est celle tournée vers l'intérieur du bâtiment. Cette configuration permet l'utilisation du vitrage multiple comme vitrage anti-solaire ou d'isolation thermique (Low-e). Une configuration particulièrement intéressante d'un double vitrage selon ce
20 mode consiste en une combinaison de ce premier empilement déposé en face 4 avec un autre empilement réfléchissant les infrarouges, positionné cette fois sur la face 2 ou la face 3 du double vitrage.

 Bien entendu, il serait également possible de disposer l'empilement et le film sur les deux faces extérieures d'un vitrage multiple pour obtenir
25 un vitrage cumulant les fonctions Low-e/ antisolaire/anticondensation.

 Si l'application plus particulièrement décrite précédemment est le vitrage pour le bâtiment, il est clair que d'autres applications sont envisageables, notamment dans les vitrages de véhicules, comme les
30 verres latéraux, le toit-auto, la lunette arrière ou encore les vitrines ou les portes vitrées de congélateurs.

 Les avantages de la présente invention sont illustrés à l'aide des exemples non limitatifs qui suivent, selon l'invention et comparatifs.

REFERENCE :

On utilise un substrat en verre clair de 4 mm d'épaisseur de type Planilux commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France.

- 5 Sur le substrat un empilement de couches est déposé par les techniques bien connues de pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique. L'empilement déposé est celui décrit dans l'exemple 2 de la demande de brevet EP 718250 A1 et a été réalisé selon les principes décrits dans cette publication. Additionnellement, on dépose sur cet empilement une
10 surcouche de 3 nanomètre de TiO_2 .

Le vitrage ainsi obtenu constitue la référence pour tous les exemples qui suivent : sur ce vitrage de référence, pour comparaison, on dépose différents polymères selon les protocoles expérimentaux suivants :

- 15 **EXEMPLE 1 :** Dépôt d'un film de Polysilazane inorganique de cinq micromètres :

Dans cet exemple, on réalise à la surface du vitrage de référence, le dépôt d'un film de perhydropolysilazane à partir d'une résine NN-120 commercialisée par la société Clariant, par les techniques d'enduction
20 centrifuge (ou spin-coating selon le terme anglo-saxon) en utilisant comme solvant de l'éther dibutylique. On ajuste dans le dispositif de centrifugation (spinner) la vitesse angulaire et la concentration du polymère pour l'obtention d'une couche d'épaisseur de l'ordre de 5 micromètres.

25

- EXEMPLE 2 :** Dépôt d'un film de Polysilazane organique de cinq micromètres :

Dans cet exemple, on réalise à la surface du substrat le dépôt d'un film de polydiméthylsilazane à partir d'une résine CAG-37 commercialisée
30 par la société Clariant, par les techniques d'enduction centrifuge (ou spin-coating selon le terme anglo-saxon) en utilisant comme solvant un mélange d'acétate de n-butyle et de toluène selon un rapport volumique 98 : 2. On ajuste dans le dispositif de centrifugation (spinner) la vitesse

angulaire et la concentration du polymère pour l'obtention d'une couche d'épaisseur de l'ordre de 5 micromètres.

EXEMPLE 3 : Dépôt d'un film de PVDC de deux micromètres :

5 Dans cet exemple, on réalise le dépôt d'un film de PVDC à la surface du substrat par les techniques d'enduction centrifuge (ou spin-coating selon le terme anglo-saxon) en utilisant une résine de polychlorure de vinylidène Ixan® SGA-1 commercialisée par la société Solvay et
10 préalablement dissous dans de l'acétate d'éthyle (solvant). On ajuste dans le dispositif de centrifugation (spinner) la vitesse angulaire et la concentration de la résine dans le solvant pour l'obtention d'une couche d'épaisseur de l'ordre de 2 micromètres.

EXEMPLE 4 : Dépôt d'un film de PVDC de cinq micromètres :

15 On procède comme pour l'exemple 3 mais la vitesse angulaire et la concentration de la résine sont ajustées selon les techniques de l'art pour l'obtention d'une couche d'épaisseur de l'ordre de 5 micromètres.

EXEMPLE 5 : Dépôt d'un film de PVDC de dix micromètres :

20 On procède comme pour l'exemple 3 mais la vitesse angulaire et la concentration de la résine sont ajustées selon les techniques de l'art pour l'obtention d'une couche d'épaisseur de l'ordre de 10 micromètres.

EXEMPLE 6 : Dépôt d'un film de polyacrylonitrile (PAN) de cinq
25 micromètres :

Dans cet exemple, on réalise à la surface du substrat le dépôt d'un film de polyacrylonitrile (PAN) à partir d'une résine PAN commercialisée par la société Sigma-Aldrich, par les techniques d'enduction centrifuge (ou spin-coating selon le terme anglo-saxon) en utilisant comme solvant du
30 DMSO. On ajuste dans le dispositif de centrifugation (spinner) la vitesse angulaire et la concentration du polymère pour l'obtention d'une couche d'épaisseur de l'ordre de 5 micromètres.

EXEMPLE 7 : Dépôt d'un film de polyéthylène (PE)

Les essais de dépôt par spin-coating effectués par la société déposante n'ont pas permis d'obtenir un film uniforme de polyéthylène directement à la surface du substrat verrier, au-dessus de l'empilement de
5 couches minces en matériau inorganique.

Les échantillons selon les exemples 1 à 6 sont ensuite soumis aux tests suivants pour mesurer leurs performances optiques, énergétiques ainsi que leur durabilité.

10

Les propriétés optiques, énergétiques et la durabilité des différents vitrages sont mesurées selon les critères suivants :

- Transmission T_L : transmission lumineuse en % selon l'illuminant D₆₅, coté couche, selon les critères définis dans la norme internationale ISO 9050 : 2003;
15
- Emissivité normale : elle est calculée selon les critères définis dans la norme internationale NF EN 12898 : 2001.
- Flou : Par flou, mesuré en pourcentage, il est entendu au sens de la présente invention la perte par diffusion de la lumière, c'est-à-dire de
20 façon classique le rapport entre la partie diffusée de la lumière (fraction diffuse ou T_d) sur la lumière directement transmise au travers du vitrage (T_L), généralement exprimée en pourcentages. La transmission diffuse mesure ainsi la fraction lumière diffusée par les couches déposées à la surface du substrat de verre. Le flou peut
25 classiquement être mesuré par des techniques de spectroscopie, l'intégration sur tout le domaine du visible (380-780 nm) permettant la détermination de la transmission normale T_L et de la transmission diffuse T_d . Une telle mesure peut également être obtenue par l'utilisation d'un Hazemeter. On considère qu'un vitrage reste
30 transparent si son flou reste inférieur à 10 % et de préférence est inférieur à 5% ou même inférieur à 1% lors d'une mesure avec un Hazemeter. L'appareil utilisé est un dispositif « Haze-Gard ® » commercialisé par la société BYK-Gardner.

- Test SO₂ : il s'agit d'un premier test de durabilité de l'empilement protégé par le film aux agressions acides (vapeur de SO₂). Le test pratiqué est conforme à celui décrit dans la norme EN1096-2 :2001, annexe C. On mesure d'abord la conformité du vitrage avec la norme (points 4 et 7 de la norme). On mesure également la variation d'émissivité ($\Delta\epsilon$) et de la couleur (ΔE^*) après 5 cycles du test.
- Test BSN : il s'agit d'un deuxième test de durabilité de l'empilement protégé par le film aux agressions salines. Le test pratiqué est conforme à celui décrit dans la norme EN1096-2 :2001, annexe D. On mesure ensuite la conformité du vitrage avec la norme (points 4 et 7 de la norme). On mesure également selon l'invention la variation d'émissivité ($\Delta\epsilon$) et de la couleur (ΔE^*) après 4, 11 et 15 jours de tests si nécessaire.
- On définit ΔE^* de la façon suivante :

$$\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$
, avec ΔL^* , Δa^* et Δb^* la différence dans les mesures de L^* , a^* et b^* (dans le système international Lab) avant et après le test SO₂ ou BSN.
- Test de résistance à l'arrachement : ce test mesure la force d'adhésion entre le film de polymère protecteur et l'empilement de couches. Le test pratiqué est conforme à celui décrit dans la norme NF EN ISO 2409 d'Aout 2007. La classification reportée dans le tableau qui suit est conforme à celle décrit dans le tableau 1 de la norme. Une classification 0 indique une forte adhésion du film, un indice 5 (max) indique une très faible résistance du film à l'arrachement.

Dans le tableau 1 ci-après on a reporté l'ensemble des résultats obtenus :

	épaisseur du film protecteur	$\varepsilon_{\text{initial}}$	Transmission lumineuse Tl	Mesure de Flou	Variation après Test SO ₂ (5 cycles)			Test BSN				Test de résistance à l'arrachement
					$\Delta\varepsilon$	ΔE	Conformité Norme	Jours	$\Delta\varepsilon$	ΔE^*	Conformité Norme	
Résine (exemple)	[μm]	[%]	[%]	Aspect								Classification Tableau 1 de la norme
Référence	0	4	88	transparent	34	29	non	15	13,5	6,7	non	-
Polysilazane inorganique (exemple 1)	2	42	82	transparent	5,1	3,0	non	4	13,5	4,2	non	0
	5	48	81	transparent	*	*	non	4	17,6	3,8	non	0
Polysilazane organique (exemple 2)	1	14	*	transparent	0	3,7	non	11,5	0	11,9	oui	0
	5	61	81	transparent	*	*	non	11,5	0,1	1,0	oui	0
PVDC (exemples 3 à 5)	2	16	81	transparent	0,4	0,7	oui	15	0,1	0,9	oui	0
	5	27	80	transparent	0,5	0,6	oui	15	0,1	0,9	oui	0
	10	43	79	transparent	0,9	0,3	oui	15	0,3	0,9	oui	0
PAN (exemple 6)	7	21	81	diffusant	*	*	oui	*	*	*	oui	5
PE (exemple 7)	Film non dépoussable	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-

(*) non mesuré

Tableau 1

Les résultats reportés dans le tableau 1 précédant montrent que les performances optiques, colorimétriques et énergétiques des échantillons selon les exemples 1 à 7 diffèrent sensiblement.

En particulier, on remarque que les revêtements en polysilazane ne
5 permettent pas une durabilité suffisante du vitrage.

La mise en œuvre d'un revêtement en polyacrylonitrile (PAN) ne garantit pas non plus la durabilité du vitrage en raison des risques très importants d'arrachement du film. Le vitrage selon l'exemple 6 présente en outre un aspect diffus à la lumière (flou mesuré à 15%).

10 Comme indiqué précédemment, le film en polyéthylène s'avère très difficile, voire impossible, à appliquer directement sur le substrat par les techniques classiques de dépôt.

Au final, seules les configurations selon les exemples 3 à 5 selon l'invention, utilisant un film protecteur en PVDC, conduisent à une
15 protection durable de l'empilement réfléchissant les infrarouges, tout en préservant l'essentiel des performances optiques, colorimétriques et énergétiques initiales du vitrage.

REVENDICATIONS

1. Vitrage comprenant au moins un substrat muni d'un empilement de couches minces réfléchissant le rayonnement infrarouge, dans lequel ledit
5 empilement est recouvert d'un film polymère protecteur en PVDC (PolyVinylidène Chloré) ou en un copolymère à base de PVDC, l'épaisseur du film polymère étant inférieure à 10 micromètres.
2. Vitrage selon la revendication 1 dans lequel le substrat est une
10 feuille de verre.
3. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'empilement de couches minces réfléchissant le rayonnement infrarouge comprend au moins une couche métallique choisie parmi l'argent, le
15 cuivre, l'or et leurs alliages.
4. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'empilement de couches minces réfléchissant le rayonnement infrarouge comprend comme couche supérieure une couche diélectrique d'oxyde, de
20 nitrure ou d'oxynitrure, de préférence d'oxyde, sur laquelle est déposé directement le film protecteur externe.
5. Vitrage selon l'une la revendication précédente, dans lequel ladite couche supérieure est un oxyde choisi parmi les oxydes de zinc, de
25 silicium, d'étain, de titane, de zinc et d'étain.
6. Vitrage selon la revendication 4, dans lequel ladite couche supérieure est un nitrure de silicium et/ou d'aluminium.
- 30 7. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'épaisseur du film polymère en PVDC ou en copolymère à base de PVDC est inférieure à 7 micromètres.

8. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'épaisseur du film polymère en PVDC ou en copolymère à base de PVDC est supérieure ou égale à 1 micromètre et de préférence est supérieure ou égale à 2 micromètres.

5

9. Vitrage simple selon l'une des revendications précédentes, comprenant un unique substrat verrier, sur lequel ledit empilement de couches minces réfléchissant le rayonnement infrarouge, recouvert d'un film polymère protecteur en PVDC ou en copolymère à base de PVDC, est
10 disposé sur une face externe du vitrage.

10. Vitrage multiple selon l'une des revendications 1 à 9, comprenant au moins deux substrats verriers, dans lequel l'empilement de couches minces réfléchissant le rayonnement infrarouge, recouvert d'un film
15 polymère protecteur en PVDC ou en copolymère à base de PVDC, est disposé sur une face externe du vitrage.

11. Vitrage multiple selon la revendication 10, comprenant sur une face externe un premier empilement de couches minces réfléchissant le
20 rayonnement infrarouge, recouvert d'un film polymère protecteur en PVDC ou en copolymère à base de PVDC et sur une face interne un deuxième empilement de couches minces réfléchissant le rayonnement infrarouge.

12. Utilisation d'un vitrage selon l'une des revendications précédentes
25 en tant que vitrage à fonction anticondensation, dans lequel ledit empilement de couches minces réfléchissant le rayonnement infrarouge recouvert d'un film polymère protecteur en PVDC ou en copolymère à base de PVDC est disposé sur la face extérieure du vitrage.

30 13. Utilisation d'un vitrage selon l'une des revendications précédentes en tant que vitrage à fonction antisolaire ou de contrôle thermique, dans lequel ledit empilement de couches minces réfléchissant le rayonnement infrarouge recouvert d'un film polymère protecteur en PVDC ou en copolymère à base de PVDC est disposé sur la face intérieure du vitrage.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 806290
FR 1462599

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	WO 2013/089185 A1 (NITTO DENKO CORP [JP]) 20 juin 2013 (2013-06-20) * abrégé *	1-13	C03C17/38
A,D	FR 2 414 114 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 3 août 1979 (1979-08-03) * revendications; exemples *	1-13	
A,D	EP 2 685 294 A1 (NITTO DENKO CORP [JP]) 15 janvier 2014 (2014-01-15) * revendications; exemples *	1-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C03C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 novembre 2015		Pollio, Marco	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1462599 FA 806290

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **12-11-2015**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2013089185 A1	20-06-2013	JP 2013145358 A	25-07-2013
		WO 2013089185 A1	20-06-2013

FR 2414114 A1	03-08-1979	CA 1116069 A	12-01-1982
		DE 2900392 A1	12-07-1979
		FR 2414114 A1	03-08-1979
		GB 2012668 A	01-08-1979
		IT 1113495 B	20-01-1986
		JP S54100476 A	08-08-1979
		NL 7900008 A	09-07-1979

EP 2685294 A1	15-01-2014	CN 103415792 A	27-11-2013
		EP 2685294 A1	15-01-2014
		JP 2012189683 A	04-10-2012
		US 2014098414 A1	10-04-2014
		WO 2012120725 A1	13-09-2012
