



CH 689 037 A5



CONFÉDÉRATION SUISSE

INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 689 037 A5

⑤① Int. Cl.⁶: C 03 C 017/34
B 32 B 017/06

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑳ Numéro de la demande: 01192/95

㉔ Date de dépôt: 26.04.1995

㉔ Priorité: 27.04.1994 GB A9408359.9

㉔ Brevet délivré le: 14.08.1998

㉔ Fascicule du brevet
publiée le: 14.08.1998㉔ Titulaire(s):
Glaverbel, 166, chaussée de la Hulpe, Bruxelles (BE)㉔ Inventeur(s):
Vandiest, Karel, St-Pieters-Leeuw (BE)
Terneu, Robert, Thiméon (BE)
Hannotiau, Michel, Piétrain (BE)
Legrand, Philippe, Soignies (BE)㉔ Mandataire:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG
Patentanwälte, Holbeinstrasse 36-38,
4051 Basel (CH)

㉔ Vitrage comprenant un substrat portant un revêtement déposé par pyrolyse et procédé de fabrication d'un tel vitrage.

㉔ On décrit un vitrage comprenant un substrat portant un revêtement déposé par pyrolyse. Le revêtement comprend (A) une couche absorbante comprenant au moins un oxyde métallique choisi parmi les oxydes de chrome, de cobalt et de fer; et (B) une couche non absorbante, en contact avec la couche (A), comprenant une matière possédant un indice de réfraction $n(\lambda)$ compris entre 1,4 et 3,0. Le vitrage possède une pureté de couleur supérieure à 16%, mesurée en réflexion du côté de la face revêtue, et un facteur solaire inférieur à 70%.

Ce vitrage procure une protection contre le rayonnement solaire et présente une pureté de couleur en réflexion élevée.



CH 689 037 A5

Description

La présente invention se rapporte à un vitrage, en particulier à un vitrage comprenant un substrat portant un revêtement.

Des vitrages réfléchissants et transparents de protection solaire sont devenus un produit utile aux architectes pour les façades extérieures de bâtiments. De tels vitrages présentent des qualités esthétiques de réflexion de l'environnement immédiat et, étant disponibles en plusieurs teintes, ils fournissent une opportunité de conception. De tels vitrages présentent également des avantages techniques en procurant aux occupants d'un bâtiment une protection contre le rayonnement solaire par réflexion et/ou absorption et en éliminant les effets gênants d'un ensoleillement intense, ce qui donne une protection efficace contre l'éblouissement, améliore le confort visuel et réduit la fatigue oculaire.

D'un point de vue technique, on souhaite que le vitrage ne laisse pas passer une proportion trop importante du rayonnement solaire incident total afin que l'intérieur du bâtiment ne soit pas surchauffé en période d'ensoleillement. La transmission du rayonnement solaire incident total peut être exprimée en termes de «facteur solaire». Telle qu'elle est utilisée dans la présente description, l'expression «facteur solaire» signifie la somme de l'énergie totale transmise directement et de l'énergie qui est absorbée et retransmise par la face éloignée de la source énergétique, comme une proportion du rayonnement énergétique incident total sur le verre revêtu.

D'un point de vue esthétique, il est préférable que les vitrages présentent une couleur bleue ou or en réflexion. Lorsque des bâtiments ont une surface vitrée relativement importante et lorsqu'il s'agit de bâtiments élevés, une couleur réfléchie bleue procure à l'observateur un aspect plus discret. Une surface vitrée dorée de bâtiments est perçue comme indicatrice de richesse et de qualité.

Il est également préférable d'améliorer la pureté de la couleur des vitrages lorsqu'ils sont regardés en réflexion, en particulier de manière que la totalité de la façade vitrée d'un bâtiment présente un aspect uniforme lorsqu'elle est regardée de l'extérieur. On a trouvé que la pureté de couleur était particulièrement difficile à obtenir en même temps qu'un facteur solaire faible, particulièrement lorsque les revêtements sont déposés par pyrolyse. En général, la pyrolyse présente l'avantage de procurer un revêtement dur qui prévient l'emploi d'une couche de protection. Les revêtements déposés par pyrolyse ont des propriétés de résistance à l'abrasion et à la corrosion durables. On croit que ceci est dû en particulier au fait que le procédé comprend le dépôt de matière formatrice de revêtement sur un substrat chaud. En général, la pyrolyse est également plus économique qu'un autre procédé de dépôt de couche tel que la pulvérisation cathodique, en particulier en termes d'investissement d'installation.

Il existe des vitrages qui ont un revêtement qui procure une protection contre le rayonnement solaire. Par exemple, il est connu de déposer par pyrolyse sur du verre un film coloré d'oxyde métallique, comme par exemple un mélange d'oxydes de fer, de chrome et de cobalt. De tels vitrages sont typiquement ambres en réflexion du côté de la face revêtue, avec une longueur d'onde dominante comprise entre 571 et 575 nm, et présentent une faible pureté de couleur d'environ 6 à 8%.

Selon le brevet canadien CA 1 117 383 (PPG Industries Inc.), la résistance à l'abrasion de telles couches peut être améliorée par une seconde couche d'oxyde stannique d'une épaisseur comprise entre 30 et 80 nm. La couche est déposée à une température comprise entre 500°C et 710°C. Selon ce brevet, la couleur de la première couche n'est pas modifiée par la seconde.

Un des objets de la présente invention est de fournir un vitrage esthétiquement agréable qui peut être produit par dépôt pyrolytique de couche sur un substrat, présentant un facteur solaire bas et une pureté de couleur en réflexion élevée, ce vitrage pouvant être produit industriellement à grande échelle par pyrolyse.

Selon la présente invention, on forme un vitrage comprenant un substrat et, déposées par pyrolyse sur ce substrat:

(A) une couche absorbante comprenant au moins un oxyde métallique choisi parmi les oxydes de chrome, de cobalt et de fer; et

(B) une couche non absorbante, en contact avec la couche (A), comprenant une matière possédant un indice de réfraction $n(\lambda)$ compris entre 1,4 et 3,0, caractérisé en ce qu'il possède les caractéristiques suivantes:

(i) une pureté de couleur supérieure à 16%, mesurée en réflexion du côté de la face revêtue; et

(ii) un facteur solaire inférieur à 70%.

Le substrat est de préférence sous la forme d'un ruban de matière vitreuse, telle que du verre ou une autre matière rigide transparente. Vu la proportion du rayonnement solaire incident qui est absorbée par le vitrage, spécialement dans des environnements où le vitrage est exposé à un rayonnement solaire intense ou de longue durée, il y a un effet d'échauffement du vitrage qui peut nécessiter de soumettre le substrat en verre à un traitement ultérieur de trempe. Cependant, la durabilité de la couche permet au vitrage d'être monté avec sa face revêtue à l'extérieur, ce qui réduit l'effet d'échauffement. De plus, la sélectivité des vitrages selon l'invention limite l'absorption énergétique du vitrage pour une transmission lumineuse donnée, ce qui réduit la nécessité de tremper le vitrage.

De préférence, le substrat est constitué de verre clair, quoique l'invention s'étend à l'utilisation de verre coloré en tant que substrat.

Les différentes couches du vitrage revêtu agissent ensemble de manière avantageuse pour obtenir le

but de l'invention. Les propriétés précises obtenues peuvent être modifiées par le choix des matières constituant chaque couche et par leur épaisseur.

De préférence, la composition de la couche absorbante consiste en 12 à 14% en poids de Cr_2O_3 , 23 à 28% en poids de Fe_2O_3 , le reste étant du Co_3O_4 . La combinaison d'oxydes de chrome, de cobalt et de fer présente l'avantage particulier de procurer une couche ayant de bonnes propriétés d'absorption et de durabilité.

En général, la couche absorbante est d'une composition et d'une épaisseur telles que

$$\frac{T_L}{1 - R_L} < 1.0$$

où T_L représente le facteur de transmission de la lumière visible et R_L représente le facteur de réflexion de la lumière visible.

L'épaisseur géométrique de la couche absorbante est de préférence comprise entre 40 et 75 nm.

De préférence, l'épaisseur de la couche non absorbante (B) est suffisante pour modifier la longueur d'onde dominante du vitrage lorsqu'il est regardé en réflexion du côté de la face revêtue. On préfère particulièrement que l'épaisseur optique de la couche, c'est-à-dire l'épaisseur géométrique multipliée par l'indice de réfraction de la couche, soit comprise entre 69 nm et 300 nm. L'épaisseur de la couche non absorbante (B) peut être optimisée pour obtenir les propriétés souhaitées. Ainsi, on a trouvé par exemple que lorsque la couche non absorbante est formée de SnO_2 , on obtient un aspect bleu lorsque l'épaisseur optique de la couche est comprise entre 120 et 150 nm. Un aspect doré est cependant obtenu lorsque la matière de la couche est du TiO_2 à une épaisseur optique d'environ 100 nm. En général, un aspect doré est le résultat d'une épaisseur optique d'au moins 80 nm, tandis qu'un aspect bleu profond est le résultat d'une épaisseur optique d'au moins 110 nm.

L'épaisseur géométrique de la couche non absorbante est de préférence comprise entre 35 et 90 nm.

La couche non absorbante comprend une matière possédant un indice de réfraction $n(\lambda)$ compris entre 1,4 et 3,0, sur la totalité du spectre visible (380 nm à 780 nm). L'expression «matière non absorbante» telle qu'elle est utilisée dans la présente description se rapporte à des matières possédant un «indice de réfraction» $n(\lambda)$ qui est plus grand que, et de préférence substantiellement plus grand que, la valeur de «l'indice d'absorption spectrale» $k(\lambda)$ sur la totalité du spectre visible (380 à 780 nm). En particulier on a trouvé avantageux de choisir une matière dont l'indice de réfraction $n(\lambda)$ est supérieur à 10 fois l'indice d'absorption spectrale $k(\lambda)$ sur toute la gamme de longueurs d'onde comprise entre 380 et 780 nm. De préférence, la matière de la couche non absorbante est choisie parmi le nitrure d'aluminium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de bismuth, le nitrure de silicium, l'oxyde stannique, l'oxyde de titane (aussi bien rutile qu'anatase), l'oxyde de zinc, l'oxyde de zirconium et/ou l'oxyde de silicium.

Il faut noter que, dans la couche non absorbante d'oxyde ou de nitrure métallique, il n'est pas essentiel que le métal et l'oxygène ou l'azote soient présents en proportions stoechiométriques.

Généralement, la couche non absorbante est constituée d'une matière et d'une épaisseur telles que

$$\frac{T_L}{1 - R_L} \cong 1.0$$

On peut trouver les définitions de l'indice de réfraction et de l'indice d'absorption spectrale dans le Vocabulaire International de l'Eclairage, publié par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), 1987, pages 127, 138 et 139.

Le tableau suivant reprend l'indice de réfraction $n(\lambda)$ et l'indice d'absorption spectrale $k(\lambda)$ de plusieurs matières non absorbantes appropriées et non appropriées, dans la gamme de 380 à 780 nm.

TABLEAU 1

	Matière	$n(\lambda = 380 - 780\text{nm})$	$k(\lambda = 380 - 780\text{nm})$
5	TiO ₂ (r)	2,9 - 2,3	0*
	Bi ₂ O ₃	2,92 - 2,48	0,1 - 0*
	TiO ₂ (a)	2,64 - 2,31	0*
10	# Fe ₂ O ₃ }		
	Cr ₂ O ₃ }	2,44 - 2,8	0,63 - 0,1
	Co ₃ O ₄ }		
15	ZnO	2,3 - 2,02	0,08 - 0,001
	Si ₃ N ₄	2,08 - 2,01	0*
20	SnO ₂	1,94 - 1,85	0*
	Al ₂ O ₃	1,79 - 1,76	0*
	SiO ₂	1,47 - 1,45	0*
25	AlN	≅ 2,0	0*
	ZrO ₂	≅ 2,1	0*
	SiO _x	1,7	0*

Notes:

(r) forme rutile

(a) forme anatase

0* signifie inférieur à 10⁻³

signifie que la matière n'est pas appropriée à une utilisation en tant que matière pour couche non absorbante. La matière est absorbante.

On préfère particulièrement que la matière de la couche non absorbante soit constituée d'oxyde de titane et/ou d'oxyde stannique. Si la couche non absorbante est une couche externe, de l'oxyde stannique est avantageux si une résistance à l'abrasion plus importante est requise, comme par exemple lorsque le vitrage est placé de manière telle que la face revêtue soit extérieure.

Habituellement, d'autres couches ne sont pas présentes. De ce fait, dans une forme préférée de réalisation de l'invention, la couche absorbante est déposée directement sur le substrat (c'est-à-dire la première couche du revêtement) et la couche non absorbante est une couche exposée (c'est-à-dire la seconde couche du revêtement). Dans d'autres formes de réalisation, la position des couches absorbante et non absorbante est inversée. Une troisième couche peut être appliquée sur le substrat, sur la seconde couche, si on le désire. Par exemple, lorsque la troisième couche a une composition et une épaisseur similaires à celles de la première couche, on obtient un vitrage qui possède des propriétés optiques similaires lorsqu'il est regardé du côté de l'une ou l'autre de ses faces.

Il est souhaitable que le vitrage transmette une proportion raisonnable de lumière visible pour permettre l'éclairage naturel de l'intérieur du bâtiment et pour permettre à ses occupants de voir à l'extérieur. La transmission de la lumière visible peut être exprimée en termes de «facteur de transmission» comme une proportion de lumière incidente atteignant le substrat revêtu. De préférence, le facteur de transmission lumineuse du vitrage selon l'invention est compris entre 30% et 65%.

De préférence, le vitrage possède un facteur de transmission moyen de l'ultra-violet, dans la gamme comprise entre 280 nm et 380 nm, inférieur ou égal à 30%, de préférence inférieur ou égal à 15%, ce qui est avantageux en réduisant l'endommagement des matières sensibles à la lumière à l'intérieur du bâtiment.

Pour des raisons d'esthétique, on préfère que la longueur d'onde dominante en réflexion du côté de la face revêtue, soit comprise entre 470 et 490 nm (couleur bleue) ou entre 575 et 596 nm (couleur dorée). Le pouvoir de réflexion de la lumière visible du côté de cette face est de préférence compris entre 3% et 33%.

De plus, la pureté de la couleur réfléchie est supérieure à 16%, de préférence supérieure à 50%. La pureté d'une couleur est définie suivant une échelle linéaire où une source définie de lumière blanche a une pureté de 0 et la couleur pure a une pureté de 100%. Le terme «pureté de couleur» tel qu'on l'utilise dans la présente description signifie la pureté d'excitation mesurée au moyen de l'illuminant C tel

que défini par le Vocabulaire International de l'Eclairage, publié par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), 1987, pages 87 et 89. La «pureté de couleur» est mesurée du côté de la face revêtue du vitrage. Lorsque le vitrage est utilisé par exemple dans des bâtiments, sa face revêtue peut être à l'extérieur, cette disposition étant rendue possible par l'utilisation de la pyrolyse pour former les couches. Avec les vitrages solaires selon l'état antérieur de la technique, il n'a pas été possible, pour les mêmes procédés et coûts de fabrication, d'obtenir des puretés de couleur réfléchie aussi élevées que celles que l'on peut obtenir avec les vitrages selon la présente invention.

Les vitrages selon l'invention ont un facteur solaire inférieur à 70%, de préférence inférieur à 60% lorsque les vitrages selon l'invention sont disposés de manière que leur face revêtue soit orientée vers l'extérieur, c'est-à-dire faisant face à la source énergétique. Généralement, cette disposition procure une amélioration du facteur solaire par rapport à la disposition du vitrage avec sa face revêtue éloignée de la source énergétique.

Les vitrages selon l'invention peuvent être installés dans des structures à une ou plusieurs feuilles de verre. Les vitrages selon l'invention peuvent être utilisés dans des structures vitrées feuilletées.

L'invention se rapporte également à un procédé de formation d'un vitrage comprenant le dépôt pyrolytique successif sur un substrat de:

(A) une couche absorbante comprenant au moins un oxyde métallique choisi parmi les oxydes de chrome, de cobalt et de fer; et

(B) une couche non absorbante, en contact avec la couche (A), comprenant une matière possédant un indice de réfraction $n(\lambda)$ compris entre 1,4 et 3,0, caractérisé en ce qu'il possède les caractéristiques suivantes:

(i) une pureté de couleur supérieure à 16%, mesurée en réflexion du côté de la face revêtue; et

(ii) un facteur solaire inférieur à 70%.

Chaque étape de dépôt pyrolytique peut être effectuée à une température comprise entre 550°C et 750°C.

Les couches peuvent être formées sur une feuille de verre en déplacement dans un four tunnel ou sur un ruban de verre pendant sa formation, alors qu'il est encore chaud. Les couches peuvent être formées à l'intérieur de la galerie qui suit la machine de formation du ruban de verre ou à l'intérieur de la cuve de flottage sur la face supérieure du ruban de verre tandis que celui-ci flotte sur un bain d'étain fondu.

Les couches du revêtement A et B sont de préférence déposées sur le substrat par dépôt chimique en phase vapeur. Le dépôt chimique en phase vapeur est particulièrement préféré parce qu'il tend à fournir des couches d'épaisseur et de composition régulières, l'uniformité du produit étant particulièrement importante lorsque les vitrages doivent être utilisés en surfaces importantes. Avec l'utilisation de liquides en tant que matières réactives, il est difficile de contrôler le processus de vaporisation, et il est difficile d'obtenir une bonne uniformité d'épaisseur de la couche. De plus, la pyrolyse est essentiellement limitée à la fabrication de couches d'oxydes, tels que SnO_2 et TiO_2 . Il est difficile de fabriquer des revêtements multicouches parce que chaque dépôt de couche provoque un refroidissement important du substrat. En outre, le dépôt chimique en phase vapeur est plus économique au point de vue de la quantité de matière première, ce qui provoque un gaspillage moindre.

Pour former chaque couche, le substrat est amené en contact, dans une chambre de revêtement, avec un milieu gazeux comprenant une ou plusieurs substance(s) en phase gazeuse. La chambre de revêtement est alimentée en gaz réactif par un ou plusieurs ajutage(s), dont la longueur est au moins égale à la largeur à revêtir. En fonction du type de couche à déposer et de la réactivité des substances, s'il faut utiliser plusieurs substances, celles-ci sont distribuées soit sous forme d'un mélange par un ajutage d'éjection unique dans la chambre de revêtement, soit séparément par plusieurs ajutages d'éjection.

Des procédés et des dispositifs de formation d'une telle couche sont décrits par exemple dans le brevet français n° 2 348 166 (BFG Glassgroup) ou dans la demande de brevet français n° 2 648 453 A1 (Glaverbel). Ces procédés et ces dispositifs conduisent à la formation de couches particulièrement résistantes présentant des propriétés optiques avantageuses.

Pour former des couches d'oxyde d'étain SnO_2 ou de dioxyde de titane TiO_2 , on utilise deux ajutages successifs. Le réactif métallique (Sn ou Ti), amené dans le premier ajutage, est un tétrachlorure, liquide à la température ambiante, vaporisé dans un courant de gaz porteur anhydre à température élevée. La vaporisation est facilitée par l'atomisation du réactif dans le gaz porteur. Pour produire l'oxyde, les molécules de tétrachlorure sont mises en présence de vapeur d'eau acheminée au second ajutage. La vapeur d'eau est surchauffée et est également injectée dans un gaz porteur. Du SnO_2 peut par exemple être formé au moyen des proportions de SnCl_4 et H_2O données dans le brevet britannique GB 2 026 454 (Glaverbel).

Des couches d'oxyde de silicium SiO_2 ou SiO_x peuvent être déposées à partir de silane SiH_4 et d'oxygène selon les brevets britanniques GB 2 234 264 et GB 2 247 691.

L'invention sera maintenant décrite plus en détail, en se référant aux exemples non limitatifs suivants.

Exemple 1

Un substrat consistant en une feuille de verre clair sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur est revêtu par pyrolyse de la manière suivante. On utilise un dispositif comprenant deux ajutages successifs. Un réactif comprenant un mélange d'acétylacétonates de chrome, de cobalt et de fer, vaporisé dans un courant d'azote gazeux anhydre à environ 600°C, est acheminé au premier ajutage. La vaporisation est facilitée par l'atomisation de ces réactifs dans le gaz porteur. De la vapeur d'eau est acheminée au second ajutage. La vapeur d'eau est surchauffée à environ 600°C et est également injectée dans un gaz porteur, qui est de l'air chauffé à environ 600°C. Le débit gazeux (gaz porteur + réactif) dans chaque ajutage est 1 m³/cm de largeur de substrat/heure, à la température de travail.

Le processus de dépôt est poursuivi jusqu'à ce que l'épaisseur géométrique de la couche obtenue sur le substrat soit 68 nm. On analyse la première couche et on trouve la composition suivante (% en poids):

Fe ₂ O ₃	26
Co ₃ O ₄	61
Cr ₂ O ₃	13

Le substrat est ensuite soumis au dépôt d'une deuxième couche. Un réactif consistant en chlorure stannique, vaporisé dans un courant gazeux d'azote anhydre à environ 600°C est acheminé au premier ajutage. De la vapeur d'eau est acheminée au deuxième ajutage. La vapeur d'eau est surchauffée à environ 600°C et est également injectée dans un courant de gaz porteur, qui est de l'air chauffé à environ 600°C. Le débit gazeux (gaz porteur + réactif) dans chaque ajutage est 1 m³/cm de largeur de substrat/heure, à la température de travail.

Le second processus de dépôt de couche est poursuivi jusqu'à ce que l'épaisseur géométrique de la couche d'oxyde d'étain déposée sur le substrat, surmontant la couche absorbante, soit 66 nm.

Le vitrage décrit ci-dessus a une couleur bleue intense en réflexion du côté de la face revêtue. On mesure différentes propriétés du vitrage et on trouve les résultats suivants:

Longueur d'onde dominante en réflexion	475 nm
Pureté de couleur	62%
Facteur solaire (F _s)	53%
Transmission UV	15%

Exemples 2 et 3

Au moyen de procédés similaires à ceux décrits dans l'exemple 1, on prépare des vitrages revêtus présentant les caractéristiques suivantes.

Exemple N°	2	3
Matière de la première couche	TiO ₂ (*)	TiO ₂ (*)
Epaisseur de la première couche (nm)	41,0	85,0
Matière de la deuxième couche	FCC (1)	FCC (1)
Epaisseur de la deuxième couche (nm)	46,5	45,0
Couleur (en réflexion)	or	bleu
Longueur d'onde dominante (nm)	578	484
Pureté de couleur (%)	28,0	20,1
Facteur solaire (%)	49,0	50,8
Transmission UV (%)	23,0	25,8

Notes: (*) dioxyde de titane sous forme anatase obtenu par pyrolyse de TiCl₄ + H₂O à plus de 600°C.
(1) mélange de Fe₂O₃, Co₃O₄, et Cr₂O₃, comme dans l'exemple 1.

Revendications

1. Vitrage comprenant un substrat et, déposées par pyrolyse sur ce substrat:
 - (A) une couche absorbante comprenant au moins un oxyde métallique choisi parmi les oxydes de chrome, de cobalt et de fer; et
 - (B) une couche non absorbante, en contact avec la couche absorbante (A), comprenant une matière possédant un indice de réfraction $n(\lambda)$ compris entre 1,4 et 3,0, caractérisé en ce qu'il possède les caractéristiques suivantes:
 - (i) une pureté de couleur supérieure à 16%, mesurée en réflexion du côté de la face revêtue; et
 - (ii) un facteur solaire inférieur à 70%.
2. Vitrage selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition de la couche absorbante consiste en 12 à 14% en poids de Cr_2O_3 , 23 à 28% en poids de Fe_2O_3 , le reste étant du Co_3O_4 .
3. Vitrage selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la matière non absorbante est une matière possédant un indice de réfraction $n(\lambda)$ supérieur à la valeur de l'indice d'absorption spectrale $k(\lambda)$, sur la totalité du spectre visible, 380 à 780 nm.
4. Vitrage selon la revendication 3, caractérisé en ce que la matière de la couche non absorbante (B) est choisie parmi le nitrure d'aluminium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de bismuth, le nitrure de silicium, l'oxyde stannique, l'oxyde de titane, l'oxyde de zinc, l'oxyde de zirconium et/ou l'oxyde de silicium.
5. Vitrage selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat est constitué de verre clair.
6. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la couche absorbante est déposée directement sur le substrat et en ce que la couche non absorbante est une couche exposée à l'atmosphère.
7. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le facteur de transmission lumineuse est compris entre 30 et 65%.
8. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il possède un facteur de transmission moyen de l'ultra-violet, dans la gamme comprise entre 280 nm et 380 nm, inférieur ou égal à 30%, de préférence inférieur ou égal à 15%.
9. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'épaisseur géométrique de la couche absorbante (A) est comprise entre 40 et 75 nm.
10. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche non absorbante (B) est suffisante pour modifier la longueur d'onde dominante du vitrage lorsqu'il est regardé en réflexion du côté de la face revêtue.
11. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'épaisseur optique de la couche non absorbante est comprise entre 69 et 300 nm.
12. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'épaisseur géométrique de la couche non absorbante (B) est comprise entre 35 et 90 nm.
13. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la pureté de couleur du dit vitrage, mesurée en réflexion du côté de la face revêtue, est supérieure à 50%.
14. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la longueur d'onde dominante, vue en réflexion du côté de la face revêtue, est comprise entre 470 et 490 nm.
15. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la longueur d'onde dominante, vue en réflexion du côté de la face revêtue, est comprise entre 575 et 596 nm.
16. Procédé de formation d'un vitrage comprenant le dépôt pyrolytique successif sur un substrat de:
 - (A) une couche absorbante comprenant au moins un oxyde métallique choisi parmi les oxydes de chrome, de cobalt et de fer; et
 - (B) une couche non absorbante, en contact avec la couche absorbante (A), comprenant une matière possédant un indice de réfraction $n(\lambda)$ compris entre 1,4 et 3,0, caractérisé en ce qu'il possède les caractéristiques suivantes:
 - (i) une pureté de couleur supérieure à 16%, mesurée en réflexion du côté de la face revêtue; et
 - (ii) un facteur solaire inférieur à 70%.
17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que chaque étape de dépôt pyrolytique est effectuée à une température comprise entre 550°C et 750°C.
18. Procédé selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce que les couches (A) et (B) sont déposées sur le substrat par dépôt chimique en phase vapeur.