

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 02.03.94.

③0 Priorité : 05.03.93 GB 9304575.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 09.09.94 Bulletin 94/36.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : GLAVERBEL Société Anonyme —
BE.

⑦2 Inventeur(s) : Terneu Robert et Hannotiau Michel.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Sovitec S.A.

⑤4 Substrat en verre portant un revêtement formé par pyrolyse et procédé de formation d'un tel revêtement.

⑤7 L'invention se rapporte à un substrat en verre portant
un revêtement formé par pyrolyse comprenant au moins
deux oxydes métalliques.

Ce revêtement comprend de l'oxyde d'étain et de l'oxyde
de titane et le substrat portant le revêtement possède une
résistance à la corrosion, déterminée par le test de "trans-
mission" au moins égal à 5. Le revêtement peut être formé
pyrolytiquement par mise en contact du substrat en verre
chaud, en présence d'oxygène, avec une matière forma-
trice de revêtement contenant de l'étain et un chélate de ti-
tane qui est le produit de la réaction de titanate d'octylène-
glycol avec de l'acétylacétone.

Le revêtement obtenu résiste à la corrosion, même après
trempage thermique.

FR 2 702 207 - A1



Substrat en verre portant un revêtement formé par pyrolyse et procédé de formation d'un tel revêtement

La présente invention se rapporte à un substrat en verre portant un revêtement formé par pyrolyse comprenant au moins deux oxydes métalliques, et à un procédé de formation par pyrolyse, sur un substrat en verre chaud, d'un revêtement comprenant au moins deux oxydes métalliques, par mise
5 en contact du substrat avec une matière formatrice de revêtement en présence d'oxygène.

L'invention se rapporte particulièrement et spécifiquement, mais non limitativement, à du verre portant un revêtement réfléchissant ou un revêtement anti-solaire tel qu'un revêtement contenant de l'oxyde d'étain et de
10 l'oxyde de titane.

Les brevets britanniques n° 2 150 044 et 2 174 412 (Glaverbel) décrivent l'incorporation dans un revêtement d'oxyde de titane, d'une certaine quantité d'oxyde d'étain, en particulier au moins 30% en poids d'étain et au moins 30% en poids de titane, mesurés sous forme d'oxydes. La présence
15 d'étain constitue un moyen d'augmenter l'épaisseur physique du revêtement résultant, sans augmenter son épaisseur optique (par comparaison avec un revêtement consistant uniquement en oxyde de titane) de sorte que la résistance à l'abrasion du revêtement peut être augmentée tout en contrôlant sa couleur en réflexion.

20 Les substrats en verre portant un revêtement décrits dans ces exemples, ainsi que d'autres, peuvent présenter dans une plus ou moins grande mesure de problèmes de faible résistance à la corrosion, particulièrement lors de l'exposition directe de longue durée à l'atmosphère, et spécialement avec les variations des conditions climatiques. Des réactions avec des composants gazeux
25 de l'atmosphère, comme le dioxyde de soufre, peuvent conduire à une perte de propriétés optiques ou à une séparation du revêtement d'avec le verre.

On a découvert de manière surprenante que la résistance à la corrosion de substrats en verre portant des revêtements formés par pyrolyse comprenant de l'oxyde d'étain et de l'oxyde de titane pouvait être améliorée.

30 La présente invention, dans son premier aspect, se rapporte à un substrat en verre portant un revêtement formé par pyrolyse comprenant au

moins deux oxydes métalliques, caractérisé en ce qu'un tel revêtement comprend de l'oxyde d'étain et de l'oxyde de titane et en ce que le substrat portant le revêtement possède une résistance à la corrosion, déterminée par le test de "transmission" (défini ci-après), au moins égal à 5.

5 Le revêtement obtenu résiste à la corrosion, même après trempe thermique.

La détermination de la résistance à la corrosion de substrats revêtus selon l'invention se fait selon un premier test, appelé ici test de "transmission" et, de préférence aussi selon un second test, appelé ici test de
10 "séparation de revêtement".

Dans le test de "transmission", un échantillon de 10 cm x 10 cm est immergé horizontalement, face revêtue vers le haut, dans un bain d'acide chlorhydrique 8 M à une température de 63°C pendant 20 minutes. Une agitation douce, suffisante pour provoquer le renouvellement continu du liquide à
15 l'interface liquide/solide mais insuffisante pour provoquer une détérioration physique de l'échantillon, est effectuée pendant cette période, au moyen d'un agitateur rotatif. Le temps fixé étant écoulé, l'échantillon est enlevé du bain d'acide, rincé et séché à l'air chaud et son pourcentage de transmission (t_s) est mesuré au moyen d'un spectromètre de Hunter utilisant l'illuminant C C.I.E.
20 Cette mesure est comparée à une mesure similaire effectuée sur l'échantillon avant immersion dans le bain d'acide (t_c) et sur le substrat avant revêtement (t_o). On détermine une résistance à la corrosion "en transmission" au moyen d'une échelle linéaire basée sur 8 = pas de changement de transmission et 0 = transmission augmentée jusqu'à celle du substrat non revêtu. Des substrats
25 revêtus selon l'invention ont une résistance à la corrosion selon ce test d'au moins 5, de préférence d'au moins 6. Cela veut dire que:

$$t_s \geq t_o + 0,625 (t_c - t_o)$$

Dans le test de "séparation de revêtement", on immerge horizontalement un échantillon de 10 cm x 10 cm, face revêtue vers le haut,
30 dans un bain d'acide fluorhydrique 0,16 M à une température de 20°C pendant 10 minutes. Une agitation douce, suffisante pour provoquer le renouvellement du liquide à l'interface liquide/solide mais insuffisante pour provoquer une détérioration physique de l'échantillon, est effectuée pendant cette période, au moyen d'un agitateur rotatif. L'état de l'échantillon est observé après 2 minutes.
35 Après 10 minutes, l'échantillon est enlevé du bain d'acide, rincé et séché à l'air chaud et il est examiné visuellement. Toute la surface de l'échantillon est examinée à l'exception des bords, une bande marginale de 1 cm étant ignorée pour ne pas tenir compte des effets de bord qui ne seraient pas représentatifs en

pratique de la résistance à la corrosion du substrat revêtu. Par l'observation visuelle, il est possible de déterminer dans quelle proportion le revêtement s'est séparé du substrat en verre (% de surface). On peut déterminer une valeur de la résistance à la corrosion par "séparation de revêtement" en se référant au

5 tableau ci-dessous.

	Echelle	Début de détérioration (minutes)	Détérioration totale (minutes)	Séparation après 10 minutes (% de surface)
10	0	moins de 2	moins de 10	100 %
	1	moins de 2	plus de 10	de 40 à 90 %
	2	moins de 2	plus de 10	de 10 à 30 %
	3	plus de 2	moins de 10	100 %
	4	plus de 2	plus de 10	de 40 à 90 %
15	5	plus de 2	plus de 10	de 10 à 30 %
	6	moins de 10	plus de 10	pas de séparation mais aspect mat
	7	plus de 10	plus de 10	pas de séparation mais aspect légèrement mat
20	8	plus de 10	plus de 10	pas de changement visible

Dans ce test, le terme "détérioration" se rapporte à tout changement d'aspect du revêtement et le début de la détérioration inclut le début

25 de toute modification des caractéristiques de réflexion, l'apparition de bulles ou la formation de taches.

Des substrats revêtus selon l'invention ont de préférence une résistance à la corrosion selon ce test d'au moins 5, de préférence d'au moins 6. Cela signifie qu'après 10 minutes d'immersion, moins de 40% seulement de la

30 surface examinée montre des signes de séparation du revêtement, et de préférence aucune séparation ne se produit, même si l'aspect de l'échantillon peut avoir changé.

Les revêtements selon l'invention comprennent au moins deux oxydes métalliques. Dans le cadre de la présente invention, il est entendu que le

35 titane est présent sous forme d'oxyde. L'autre oxyde métallique présent est l'oxyde d'étain, en variante avec des oxydes d'autres métaux, en particulier des oxydes d'aluminium, de zirconium et de fer (Fe_2O_3).

Un substrat en verre portant un revêtement anti-solaire selon

l'invention est pourvu d'un revêtement qui comprend de l'oxyde d'étain contenant du titane.

Avantageusement, le revêtement étain/titane a une épaisseur géométrique comprise entre 30 nm et 60 nm, de préférence environ 50 nm.

5 Ce revêtement peut à son tour être pourvu d'un revêtement extérieur pour augmenter la transmission lumineuse du substrat revêtu, tel qu'une couche mince (n'excédant pas 160 nm, par exemple d'environ 90 nm) de silice.

Selon son deuxième aspect, la présente invention se rapporte à un
10 procédé de formation par pyrolyse, sur un substrat en verre, d'un revêtement comprenant au moins deux oxydes métalliques, caractérisé en ce que le substrat portant le revêtement possède une résistance à la corrosion, déterminée par le test de "transmission" (défini ci-avant), au moins égal à 5, et en ce que le
15 procédé comprend la mise en contact du substrat en verre chaud avec une matière formatrice de revêtement contenant de l'étain et du titane, en présence d'oxygène, la matière formatrice de revêtement comprenant un chelate de titane qui est le produit de la réaction de titanate d'octylèneglycol avec de l'acétylacétone.

Il existe différentes méthodes pour former un tel revêtement. Les
20 revêtements peuvent être formés par dépôt chimique en phase vapeur. Cependant, dans les formes préférées de réalisation de l'invention, on pulvérise une solution formatrice de revêtement comprenant des composés organo-métalliques facilement décomposables dans des conditions de pyrolyse, sur le substrat, à un poste de revêtement. De tels composés organométalliques qui se
25 décomposent facilement dans des conditions de pyrolyse forment un revêtement d'un mélange d'oxydes ayant une bonne résistance à la corrosion.

On a trouvé que l'incorporation de titane dans un revêtement d'oxyde formé par pyrolyse peut être obtenue de manière particulièrement
avantageuse selon l'invention lorsque la matière formatrice de revêtement
30 contenant du titane comprend un chelate de titane qui est le produit de la réaction de titanate d'octylèneglycol avec de l'acétylacétone.

Une raison possible de l'efficacité de ce chelate en tant que
matière formatrice de revêtement peut être sa température de décomposition assez élevée, environ 370°C. Celle-ci est significativement plus élevée que celle
35 de l'acétylacétonate de titane, antérieurement connu pour former des revêtements contenant de l'oxyde de titane par pyrolyse et qui se décompose en-dessous de 300°C, et elle est aussi plus élevée que celle du titanate d'octylèneglycol qui se décompose à environ 350°C, mais qui possède de faibles

qualités filmogènes. On croit maintenant que lorsqu'un précurseur se décompose avant d'entrer en contact avec le substrat en verre chaud, le revêtement ne s'applique pas de manière homogène sur le substrat, et/ou n'y adhère pas bien, ce qui a pour résultat un produit voilé ou susceptible d'être attaqué par corrosion
5 lors d'une exposition de longue durée à l'atmosphère.

Le chelate de titane offre également des avantages sur l'utilisation de tétrachlorure de titane, qui est difficile à mettre sous forme de liquide pulvérisable et est susceptible de s'hydrolyser à l'air, ce qui conduit à la formation de revêtements contenant du voile.

10 Le chelate de titane est de préférence utilisé en solution. La concentration de la solution peut être ajustée pour s'adapter aux différentes conditions de revêtement et épaisseurs voulues.

Avantageusement, le solvant est un solvant organique, ayant un point d'ébullition dans les conditions atmosphériques supérieur à 40°C de
15 préférence supérieur à 60°C, pour éviter une évaporation prématurée de la solution avant que le précurseur liquide entre en contact avec le substrat en verre chaud, assurant ainsi que le revêtement résultant sera dépourvu de voile. Il existe différents solvants organiques utilisables qui présentent les avantages de dissoudre facilement le chelate et d'avoir une chaleur latente de vaporisation
20 faible, ce qui favorise la réaction de pyrolyse. Par exemple, on peut utiliser de l'acide acétique.

En variante, le solvant est par exemple un solvant dipolaire aprotique. L'expression "solvant dipolaire aprotique" est utilisée pour désigner un solvant qui n'est pas susceptible de former des liaisons d'hydrogène solides avec
25 des anions appropriés (selon la classification de A.J. Parker dans "The Effects of Solvation on the Properties of Anions in Dipolar Aprotic Solvents" Quarterly Reviews 16 (1962), p. 163). Dès lors, des solvants à constante diélectrique supérieure à 15 et à moment dipolaire supérieur à 3 unités Debye qui ne peuvent pas donner des atomes d'hydrogène labiles pour former des liaisons
30 d'hydrogène solides avec un ion approprié sont classés comme solvants dipolaires aprotiques, même s'ils peuvent contenir des atomes d'hydrogène actif.. A titre d'exemples de solvants dipolaires aprotiques, on peut citer: la diméthylformamide, la diméthylacétamide, la tétraméthylurée, le diméthylsulfoxyde, l'acétonitrile, le nitrobenzène, le carbonate d'éthylène, le
35 tétraméthylènesulfone, l'hexaméthylphosphoramide. Une préférence particulière est donnée à l'emploi de la diméthylformamide qui est un bon solvant vis-à-vis du chelate de titane envisagé, de sorte que ce chelate peut être appliqué en concentrations relativement élevées. Ceci signifie que le volume de solution

appliqué pour former un revêtement d'épaisseur donnée sur une surface donnée peut être relativement faible.

A titre d'exemple, la solution contient un composé d'étain qui est organique et est de préférence choisi parmi le dibutyldiacétate d'étain, l'acétylacétonate d'étain et l'octoate d'étain.

Le procédé selon l'invention permet particulièrement la formation de revêtements contenant de l'oxyde de titane sous des taux de dépôt relativement élevés. Des revêtements formés par le dit procédé peuvent être beaucoup plus durables que des revêtements d'oxydes formés par des procédés connus antérieurement.

Des revêtements selon l'invention peuvent dans certains cas par exemple être appliqués sur des récipients pour protéger leur contenu des effets des radiations actiniques. De tels revêtements peuvent conférer des propriétés de résistance à l'abrasion à des récipients en verre creux. De tels revêtements peuvent être appliqués à des microbilles de verre pour augmenter leur pouvoir de réflexion, par exemple pour des microbilles utilisées en tant que charge pour peintures réfléchissantes.

Cependant, on pense que le verre plat portant un revêtement a une plus grande importance commerciale. C'est pourquoi un procédé préféré selon l'invention consiste à mettre la matière formatrice de revêtement en contact avec un substrat en verre plat. Un tel substrat peut être une feuille prédécoupée de verre plat qui a été réchauffée pour permettre la pyrolyse in situ, mais le revêtement est de préférence déposé sur un ruban de verre encore chaud fraîchement issu d'une machine de formage de ruban. Un poste de revêtement peut par exemple être disposé près de l'entrée d'une galerie de cuisson horizontale. Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre au moyen d'un dispositif d'un type connu en soi, par exemple un dispositif tel que celui décrit dans le brevet britannique n° 2 185 249 de Glaverbel.

Le ruban peut être un ruban de verre étiré, mais dans des formes particulièrement préférées de réalisation de l'invention, le revêtement est formé sur un ruban de verre flotté fraîchement formé. Ceci économise l'énergie du réchauffage du verre qui est requise dans le cas de feuilles de verre prédécoupées, qui doivent être amenées jusqu'aux températures auxquelles les réactions de dépôt pyrolytique se produisent, et ceci assure que la surface du verre soit vierge pour recevoir le revêtement. Le poste de revêtement peut par exemple être disposé entre la sortie d'un dispositif de formage de ruban de verre et l'entrée d'une galerie de cuisson de ce ruban.

Le verre flotté possède généralement en soi de meilleures

propriétés optiques que du verre étiré en raison du poli au feu qu'il acquiert dans la cuve de flottage. Un avantage particulier du processus de revêtement selon l'invention lorsqu'il est appliqué à un tel ruban de verre flotté se situe dans le fait que l'on peut former un revêtement d'épaisseur utile sur le ruban aux vitesses
5 normale de production du verre flotté. On notera qu'une machine de production de verre flotté est conçue pour produire du verre à un rendement économique optimal, qui se traduit habituellement en tonnes par jour. Il y a donc une vitesse de production optimale (vitesse de sortie du ruban) qui dépend entre autres de l'épaisseur du ruban produit. Il ne convient pas de ralentir la vitesse du ruban
10 vis-à-vis de cette vitesse optimale, simplement pour permettre un temps de séjour supplémentaire du ruban dans le poste de revêtement pour former un revêtement d'épaisseur souhaitée.

Le substrat est transporté de préférence le long d'un parcours qui traverse le poste de revêtement et la matière formatrice de revêtement est
15 dirigée, au poste de revêtement, sur le substrat sous forme d'au moins un courant de gouttelettes orienté vers le bas et dirigé vers l'avant ou vers l'arrière. On décharge dans l'atmosphère avoisinant le substrat, dans la même direction que le courant de gouttelettes vers l'avant ou vers l'arrière, à au moins deux hauteurs différentes au-dessus du parcours du substrat, au moins un courant de
20 gaz préchauffé qui entre en contact avec le courant de gouttelettes de manière à influencer leur température pendant leur trajet vers le substrat. Ceci constitue une manière très efficace de contrôler l'épaisseur du revêtement. Il y a un échange de chaleur très efficace entre de tels courants gazeux et les gouttelettes finement divisées de matière formatrice de revêtement. On souhaite
25 habituellement que chaque courant gazeux chauffe les gouttelettes de manière à augmenter l'épaisseur du revêtement si la matière formatrice est en solution.

Les courants gazeux à chacune ou à l'une des différentes hauteurs peuvent être soufflés sur la totalité de la largeur du parcours du substrat ou au travers d'une ou de plusieurs canalisation(s) stationnaire(s) dont l'effet se fait
30 sentir sur seulement une partie de la largeur de ce parcours, ou même par un conduit animé d'un mouvement de va-et-vient qui est associé à un pulvérisateur animé d'un mouvement de va-et-vient.

La température du/des courant(s) de gaz préchauffé à l'endroit où le gaz atteint les gouttelettes peut être uniforme sur la totalité de la largeur du
35 parcours du substrat. En variante, ou en complément, une telle température peut varier au travers du parcours du substrat. Il est habituel, en raison du refroidissement du substrat par rayonnement, que ses bords latéraux soient plus froids que sa partie centrale, de sorte qu'il est habituellement souhaitable de

chauffer préférentiellement les gouttelettes qui entreront en contact avec les bords latéraux du substrat. Dès lors, dans les formes préférées de réalisation de l'invention, du gaz préchauffé est déchargé par une pluralité de conduits qui, ensemble, s'étendent substantiellement sur la totalité de la largeur du parcours du substrat et le gaz qui est fourni aux différents conduits ou groupes de conduits est préchauffé à des températures qui sont réglées de manière indépendante au travers de la largeur du parcours du substrat. Ceci permet un contrôle fin de l'épaisseur du revêtement qui est déposé sur la largeur du substrat, en favorisant l'uniformité des propriétés optiques du revêtement dans son ensemble.

10 Dans certaines formes particulièrement préférées de réalisation du procédé de revêtement selon l'invention, des courants de gaz préchauffé sont déchargés substantiellement sur la totalité de la largeur du parcours du substrat en au moins deux hauteurs différentes au-dessus de ce parcours. On a trouvé que l'adoption de cette caractéristique préférée augmente le rendement de l'opération de dépôt, c'est-à-dire l'épaisseur du revêtement vis-à-vis de la vitesse de déchargement de matière formatrice de revêtement et de la vitesse du substrat.

On préfère que le gaz qui est déchargé à la plus faible hauteur au-dessus du parcours du substrat soit préchauffé à une température qui est substantiellement uniforme au travers de la largeur du substrat. On a trouvé également que l'adoption de cette caractéristique favorise la formation d'une couche très compacte sur le substrat, qui offre une résistance accrue à l'abrasion et à la corrosion.

La solution formatrice de revêtement contenant du titane aura de préférence une température comprise entre 40°C et 60°C et sera pulvérisée de préférence sur un substrat en verre chaud dont la température est comprise entre 400°C et 650°C; plus la température du substrat est élevée, plus le revêtement formé est compact et plus la résistance à la corrosion est élevée.

Des formes préférées de réalisation de l'invention seront maintenant décrites dans l'exemple non limitatif suivant:

EXEMPLES 1 & 1A

On prépare une solution de 60 litres de dibutyldiacétate d'étain, 120 litres de chélate de titane et 30 litres de diméthylformamide en tant que solvant. La solution est pulvérisée à une température d'environ 20°C au moyen d'une tête de pulvérisation animée d'un mouvement de va-et-vient, à raison de 65 litres par heure, sur un ruban de verre clair (c'est-à-dire non coloré) de 6 mm d'épaisseur dont la température est environ 600°C, qui se déplace au poste de revêtement de manière à former in situ un revêtement dont l'épaisseur

géométrique est environ 50 nm.

Le revêtement résultant est formé de 40% en volume de TiO_2 et 60% en volume de SnO_2 . Sa réflexion dans le spectre visible est d'environ 25%.

A titre de comparaison (exemple 1A), on utilise une solution
 5 contenant 60 litres d'"acétylacétonate de titane" au lieu des 120 litres de chélate de titane, de manière à pulvériser la même quantité molaire de titane sur le ruban de verre. L'"acétylacétonate de titane" est le produit de la réaction de tétraiso-propyl titanate et d'acétylacétone, et correspondrait en fait au diacétylacétonate diisopropyl titanate.

10 Les deux substrats revêtus sont soumis aux tests de "transmission" et de "séparation de revêtement" décrits ci-dessus et les résultats obtenus à partir de plusieurs échantillons sont les suivants:

Exemple	Test de "transmission"	Test de "séparation de revêtement"
15		
1	entre 6 et 8	8
1A*	entre 0 et 3	0

* - exemple comparatif

REVENDICATIONS

1. Substrat en verre portant un revêtement formé par pyrolyse comprenant au moins deux oxydes métalliques, caractérisé en ce qu'un tel revêtement comprend de l'oxyde d'étain et de l'oxyde de titane et en ce que le substrat portant le revêtement possède une résistance à la corrosion, déterminée
5 par le test de "transmission" (défini ci-avant), au moins égal à 5.

2. Substrat en verre portant un revêtement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le revêtement a une épaisseur géométrique comprise entre 30 nm et 150 nm.

3. Procédé de formation par pyrolyse, sur un substrat en verre,
10 d'un revêtement comprenant au moins deux oxydes métalliques, caractérisé en ce que le substrat portant le revêtement possède une résistance à la corrosion, déterminée par le test de "transmission" (défini ci-avant), au moins égal à 5, et en ce que le procédé comprend la mise en contact du substrat en verre chaud avec une matière formatrice de revêtement contenant de l'étain et du titane, en
15 présence d'oxygène, la matière formatrice de revêtement comprenant un chélate de titane qui est le produit de la réaction de titanate d'octylène glycol avec de l'acétylacétone.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la matière formatrice de revêtement comprend un composé organique d'étain.

20 5. Procédé selon l'une des revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que la matière formatrice de revêtement est en solution.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le solvant est un solvant organique.

25 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le solvant est de la diméthyl formamide.

8. Procédé selon l'une des revendications 3 à 7, caractérisé en ce que l'on met la matière formatrice de revêtement en contact avec un substrat en verre plat.

30 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le revêtement est formé sur un ruban de verre flotté fraîchement formé.

10. Procédé selon l'une des revendications 3 à 9, caractérisé en ce que la solution de matière formatrice de revêtement contenant du titane pulvérisée sur le substrat en verre chaud a une température de 40°C à 60°C.

35 11. Procédé selon l'une des revendications 3 à 10, caractérisé en ce que la température du substrat en verre chaud est comprise entre 400°C et

600°C.