

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 563 211**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **84 18685**

⑤1 Int Cl⁴ : C 03 C 17/27.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** A1

②2 Date de dépôt : 5 décembre 1984.

③0 Priorité : GB, 22 décembre 1983, n° 83 34 257.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 43 du 25 octobre 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *GLAVERBEL, société anonyme*. — BE.

⑦2 Inventeur(s) : Robert Terneu.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Jacques Antoine.

⑤4 Vitrage portant un revêtement.

⑤7 La présente invention concerne un vitrage portant un
revêtement d'oxyde métallique formé par pyrolyse, transmet-
tant la lumière et formant écran vis-à-vis du rayonnement
solaire.

Le revêtement constitué essentiellement d'oxydes d'étain et
de titane et les proportions relatives d'étain et de titane sont
telles qu'elles confèrent au revêtement un indice de réfraction
qui n'est pas supérieur à 2,2.

Le vitrage apporte une protection anti-solaire efficace tout
en présentant un aspect métallique très esthétique.

FR 2 563 211 - A1

La présente invention concerne un vitrage portant un revêtement d'oxyde métallique formé par pyrolyse, transmettant la lumière et formant écran vis-à-vis du rayonnement solaire.

L'utilisation de vitrages portant un revêtement formant écran vis-à-vis du rayonnement solaire est bien connue pour des bâtiments, afin de réduire le gain thermique solaire du bâtiment, spécialement pendant les périodes chaudes ensoleillées, afin que la température à l'intérieur du bâtiment puisse être aisément maintenue à un niveau qui, par exemple, est confortable pour les occupants du bâtiment et peut être tolérée par des ordinateurs ou d'autres équipements électroniques sensibles à la température situés à l'intérieur du bâtiment.

A titre d'exemple, le brevet européen n° EP 0 075 516 A1 enseigne de munir du verre d'un revêtement formant écran vis-à-vis du rayonnement solaire constitué de dioxyde de titane déposé à raison d'environ 140 mg/m², ce qui correspond à une épaisseur de 35 nm environ. Les vitrages connus portant un revêtement de dioxyde de titane de 35 à 40 nm d'épaisseur fournissent une protection efficace contre le rayonnement solaire et donnent une teinte métallique en réflexion en raison d'effets d'interférence. Au point de vue commercial, il est extrêmement important qu'un tel revêtement donne en réflexion une teinte qui soit neutre ou acceptable esthétiquement d'une autre façon. Malheureusement, les revêtements connus de dioxyde de titane ayant jusqu'à 40 nm d'épaisseur qui répondent à cette exigence sont trop minces pour avoir une résistance à l'abrasion adéquate, de sorte que le produit a une durée de vie insuffisante. Il serait possible de conférer au revêtement une résistance à l'abrasion plus importante en le faisant plus épais. Par exemple, on a trouvé que des revêtements de dioxyde de titane ayant une épaisseur de l'ordre de 50 nm à 60 nm peuvent avoir une résistance à l'abrasion satisfaisante pour le but recherché. Cependant, l'augmentation de l'épaisseur d'un tel revêtement aura pour effet d'altérer sa teinte en réflexion, et un revêtement de dioxyde de titane de 50 nm à 60 nm donne en réflexion une couleur jaunâtre déplaisante.

Un des objets de la présente invention est de fournir un vitrage portant un revêtement d'oxyde métallique formé par pyrolyse, transmettant la lumière, formant écran vis-à-vis du rayonnement

solaire tel que la couleur du revêtement, vu en réflexion, peut être modifiée d'une manière qui n'est pas totalement dépendante de l'épaisseur du revêtement.

La présente invention fournit un vitrage portant un revêtement d'oxyde métallique formé par pyrolyse, transmettant la lumière et formant écran vis-à-vis du rayonnement solaire, caractérisé en ce que au moins 95 % en poids des ions métalliques dans le revêtement sont des ions d'étain et de titane, et en ce que les proportions relatives d'ions étain et titane dans le revêtement sont telles qu'elles confèrent au revêtement un indice de réfraction qui n'est pas supérieur à 2,2.

L'indice de réfraction d'un revêtement mince de dioxyde de titane formé par pyrolyse est d'environ 2,3. Par l'adoption de la présente invention, l'indice de réfraction du revêtement est réduit par l'addition d'une quantité suffisante d'ions étain, et dès lors, un revêtement selon l'invention peut être réalisé avec la même épaisseur optique, mais avec une épaisseur réelle plus grande, qu'un revêtement de dioxyde de titane substantiellement pur. On notera que la résistance à l'abrasion d'un tel revêtement dépend de la nature et de l'épaisseur réelle du revêtement, tandis que des effets d'interférence dus au revêtement dépendront de son épaisseur optique. L'épaisseur optique d'un revêtement qui régit ses propriétés de réflexion est donnée par le double de son épaisseur réelle multiplié par son indice de réfraction. Dès lors, la présente invention fournit un moyen pour augmenter la résistance à l'abrasion d'un revêtement tout en contrôlant sa couleur en réflexion, de sorte que le revêtement résultant présente de meilleures propriétés de vieillissement. La résistance à l'abrasion d'un revêtement selon l'invention est améliorée par rapport à un revêtement de dioxyde de titane de la même épaisseur optique, parce que le revêtement selon l'invention a une plus forte épaisseur réelle, et aussi parce que l'addition d'ions étain modifie la nature du revêtement d'une façon qui est bénéfique à la résistance à l'abrasion. Il est dès lors possible de simuler un revêtement mince de dioxyde de titane, mais avec de meilleures propriétés de vieillissement.

L'indice de réfraction d'un revêtement peut être mesuré par une technique classique d'ellipsométrie ainsi qu'on le décrit

dans "Thin Film Phenomena", K. L. Chopra, Mc. Graw Hill, 1969, pages 738 à 741, et des références dans la présente description à des valeurs spécifiques d'indice de réfraction sont des références à des valeurs mesurées par cette technique, la mesure étant effectuée au
5 moyen de la raie D du sodium.

Pour tester la résistance à l'abrasion d'un revêtement, on peut utiliser une pièce de frottement annulaire, à mouvement de va-et-vient, ayant un diamètre interne de 2 cm et un diamètre externe de 6 cm, correspondant à une surface de frottement de 25 cm²,
10 et formée d'un tampon de feutre sur une pièce métallique annulaire. La pièce de frottement est fixée à un tube lesté (poids de l'ensemble : 1,7 kg) glissant verticalement dans un support. Un contact constant est de ce fait assuré entre la pièce de frottement et l'échantillon. Le trou au travers de la pièce métallique annulaire forme un réservoir
15 pour une suspension aqueuse de sable broyé ayant un diamètre moyen de grain de 0,1 mm, que l'on laisse s'écouler entre le tampon de feutre et le vitrage portant le revêtement que l'on teste. Le support portant la pièce de frottement est animé d'un mouvement de va-et-vient au moyen d'un système à manivelle, avec une amplitude de 3 cm et une
20 fréquence de 1 Hz. Après un certain temps, on obtient une trace d'usure constituée de griffes très proches l'une de l'autre, du revêtement non détérioré restant entre elles, suivie éventuellement par l'enlèvement complet ou substantiellement complet du revêtement. Des références spécifiques ou comparatives, dans la présente description, à la résistance à l'abrasion, sont des références à la résistance à l'abrasion
25 mesurée par ce test.

Dans les formes préférées de réalisation de l'invention, les proportions relatives d'ions étain et titane dans le revêtement sont telles qu'elles confèrent au revêtement un indice de réfraction qui
30 est égal ou supérieur à 1,9. Ceci garantit que le revêtement possèdera un niveau élevé de réflexion de la lumière visible.

Avantageusement, les proportions relatives d'ions étain et titane dans le revêtement sont telles qu'elles confèrent au revêtement un indice de réfraction qui n'est pas supérieur à 2,15.
35 Ceci permet une épaisseur réelle relativement plus forte pour une épaisseur optique donnée du revêtement.

De préférence, le revêtement comprend au moins 30 % d'étain et au moins 30 % de titane calculés en pourcentage en poids du dioxyde respectif dans le revêtement. On a trouvé que ceci donne le meilleur compromis entre les propriétés de protection vis-à-vis du rayonnement solaire du revêtement (qui sont largement dues à la présence de titane) et la réduction de l'indice de réfraction et l'augmentation de la résistance à l'abrasion (qui est imputable à la présence d'étain). Pour obtenir la meilleure résistance à l'abrasion, le revêtement comprend de préférence au moins 40 % d'étain calculé en pourcentage en poids de dioxyde d'étain dans le revêtement.

Dans les formes préférées de réalisation de l'invention, l'épaisseur du revêtement et les proportions relatives d'ions étain et titane dans le revêtement sont tels qu'ils donnent une augmentation interférentielle de la réflexion de la lumière visible dans la gamme de longueur d'ondes inférieure à 500 nm. De cette manière, le vitrage présente une teinte métallique lorsqu'il est observé à la lumière du jour, en réflexion, du côté portant le revêtement.

Avantageusement, le revêtement est porté par une feuille de verre.

Un tel verre peut être du verre clair, ou il peut être du verre opaque, par exemple pour être utilisé en tant que panneau d'allège pour des étages de bâtiments. Des formes de réalisation de l'invention dans lesquelles le verre est du verre teinté, par exemple du verre bronze, ont des propriétés avantageuses d'absorption de la lumière.

Différentes formes de réalisation de l'invention seront maintenant décrites avec plus de détails dans les exemples suivants

Echantillon témoin

On peut former un revêtement de dioxyde de titane de 45 nm d'épaisseur sur du verre ainsi que le décrit l'exemple 1 du Brevet Britannique n° 1.397.741 par pyrolyse d'acétyl acétonate de titane. On a trouvé que, formé de cette manière, le revêtement de dioxyde de titane a un indice de réfraction de 2,3, et de ce fait une épaisseur optique en réflexion de 207 nm. Lorsque l'on teste la résistance à l'abrasion de ce revêtement, on trouve que sur au moins la

zone centrale de la surface abrasée, le revêtement est substantiellement complètement enlevé en 5 minutes.

Exemple 1

Un revêtement d'oxyde comprenant 40 % d'étain et
 5 60 % de titane calculé en pourcentage en poids du dioxyde respectif
 dans le revêtement, est formé par pyrolyse sur un substrat de verre
 chaud d'une solution contenant de l'acétylacétonate de titane et du
 dibutyl diacétate d'étain. Le revêtement résultant a un indice de réfrac-
 10 possède la même épaisseur optique que le revêtement de l'échantillon
 témoin. Lorsqu'on teste la résistance à l'abrasion de ce revêtement,
 on remarque, après abrasion pendant 30 minutes, que quelques griffes
 apparaissent dans le revêtement lorsqu'on inspecte ce dernier au
 microscope.

15 Le revêtement présente en réflexion une teinte
 métallique.

Dans une variante de cet exemple, le revêtement
 est formé sur du verre teinté pour donner une réduction de la trans-
 mission lumineuse.

20 Exemple 2

Un ruban chaud fraîchement formé de verre flotté
 clair de 6 mm d'épaisseur est acheminé à travers un poste de revête-
 ment à une vitesse de 8,5 mètres par minute. L'atmosphère dans le
 poste de revêtement a une température moyenne d'environ 300°C, et
 25 le ruban pénétrant dans le poste de revêtement a une température moyen-
 ne d'environ 600°C.

Une solution formatrice de revêtement est fabriquée
 comme suit :

	Dibutyl diacétate d'étain	6,7 kg
30	Diacétylacétonatediisopropylate de titane	12,5 kg
	Diméthylformamide	ad. 100 l.

Cette solution est pulvérisée à raison de 120 litres
 par heure pour former sur le ruban de verre un revêtement de 42 nm
 d'épaisseur.

35 La composition du revêtement calculée en poids est
 47 % de dioxyde d'étain et 53 % de dioxyde de titane, et le revêtement

a un indice de réfraction de 1,9.

Une feuille découpée de ce ruban observée du côté de la face portant le revêtement présente un facteur de transmission lumineuse de 74,2 % et le facteur de réflexion de la lumière de cette face portant le revêtement est 22,5 %. Le revêtement présente une teinte métallique en réflexion et sa résistance à l'abrasion est similaire à celle décrite dans l'exemple 1.

Dans une variante de cet exemple, le revêtement est formé sur du verre teinté pour donner une réduction de la transmission lumineuse.

Exemple 3

Un ruban chaud de verre flotté clair de 8 mm d'épaisseur est revêtu par pyrolyse d'une solution formatrice de revêtement fabriquée comme suit :

15	Dibutyldiacétate d'étain	9,3 kg
	Diacétylacétonatediisopropylate de titane	27,8 kg
	Diméthylformamide	ad. 100 l.

La solution est pulvérisée sur le ruban à raison de 87 litres par heure pour former un revêtement de 53 nm d'épaisseur contenant 40 % de dioxyde d'étain en poids. L'indice de réfraction du revêtement est 2,1.

Une feuille découpée de ce ruban observée du côté de la face portant le revêtement présente un facteur de transmission lumineuse de 66 % et le facteur de réflexion de la lumière de cette face portant le revêtement est 28 %. Le revêtement présente une teinte métallique en réflexion et sa résistance à l'abrasion est similaire à celle décrite dans l'exemple 1.

Dans une variante de cet exemple, le revêtement est formé sur du verre teinté pour donner une réduction de la transmission lumineuse.

Exemple 4

Un ruban chaud fraîchement formé de verre flotté bronze de 6 mm d'épaisseur est acheminé à travers un poste de revêtement.

Une solution formatrice de revêtement est fabriquée comme suit :

Dibutyldiacétate d'étain	13,2 kg
Diacétylacétonatediisopropylate de titane	27,8 kg
Diméthylformamide	ad. 100 l.

Cette solution est pulvérisée à raison de 82 litres
5 par heure pour former sur le ruban de verre un revêtement de 50 nm
d'épaisseur.

La composition du revêtement calculée en poids est
42 % de dioxyde d'étain et 58 % de dioxyde de titane, et le revêtement
a un indice de réfraction de 2,1.

10 Une feuille découpée de ce ruban observée du côté
de la face portant le revêtement présente un facteur de transmission
lumineuse de 39 % et le facteur de réflexion de la lumière de cette face
portant le revêtement est 24 %. Le revêtement présente une teinte
métallique en réflexion et sa résistance à l'abrasion est similaire à
15 celle décrite dans l'exemple 1.

En variante de chacun des exemples ci-dessus, la
solution formatrice de revêtement utilisée contient des additifs de
manière à former dans le revêtement un agent dopant constituant jusqu'à
5 % en poids des ions métalliques dans le revêtement, les proportions
20 relatives de dioxydes d'étain et de titane restant aux valeurs données.

REVENDICATIONS

1. Vitrage portant un revêtement d'oxyde métallique formé par pyrolyse, transmettant la lumière et formant écran vis-à-vis du rayonnement solaire, caractérisé en ce que au moins 95 % en poids des ions métalliques dans le revêtement sont des ions d'étain et de titane, et en ce que les proportions relatives d'ions étain et titane dans le revêtement sont telles qu'elles confèrent au revêtement un indice de réfraction qui n'est pas supérieur à 2,2.

2. Vitrage selon la revendication 1, caractérisé en ce que les proportions relatives d'ions étain et titane dans le revêtement sont telles qu'elles confèrent au revêtement un indice de réfraction qui est égal ou supérieur à 1,9.

3. Vitrage selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les proportions relatives d'ions étain et titane dans le revêtement sont telles qu'elles confèrent au revêtement un indice de réfraction qui n'est pas supérieur à 2,15.

4. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le revêtement comprend au moins 30 % d'étain et au moins 30 % de titane calculés en pourcentage en poids du dioxyde respectif dans le revêtement.

5. Vitrage selon la revendication 4, caractérisé en ce que le revêtement comprend au moins 40 % d'étain calculé en pourcentage en poids de dioxyde d'étain dans le revêtement.

6. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'épaisseur du revêtement et les proportions relatives d'ions étain et titane dans le revêtement sont tels qu'ils donnent une augmentation interférentielle de la réflexion de la lumière visible dans la gamme de longueur d'ondes inférieure à 500 nm.

7. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le revêtement est porté par une feuille de verre.

8. Vitrage selon la revendication 7, caractérisé en ce que le verre est du verre teinté.