

ROYAUME DE BELGIQUE**SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE****Office de la Propriété intellectuelle****NUMERO DE PUBLICATION : 1017302A3****NUMERO DE DEPOT : 2007/0167****Classif. Internat. : C03C****Date de délivrance le : 06 Mai 2008****Le Ministre de l'Economie,**

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété intellectuelle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 03 Avril 2007 à 11H55 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SAINT-GOBAIN EMBALLAGE
avenue d'Alsace 18, F-92400 COURBEVOIE(FRANCE)

représenté(e)(s) par : PLUCKER Guy, OFFICE KIRKPATRICK S.A., Avenue Wolfers 32 - B
1310 LA HULPE.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : COMPOSITION DE VERRE SILICO-SODO-CALCIQUE.

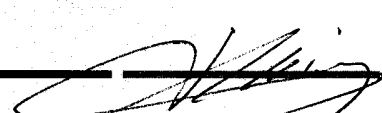
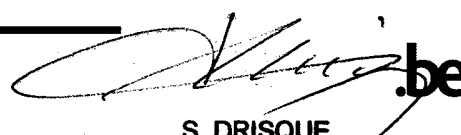
INVENTEUR(S) : Maquin Bertrand, rue de la Saïda 5, F-75015 Paris (FR); Beutinger
Markus, Hauserstr. 7D, DE-88326 (DE); Zimmermann Harald Ludwig, Allgäustrasse 23,
DE-88410 Bad Wurzach (DE)

PRIORITE(S) 05.04.06 FRFRA 0651209

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité
de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme

Bruxelles, le 06 Mai 2008
PAR DELEGATION SPECIALE :


DRISQUE S.
Conseiller
S. DRISQUE
Conseiller

COMPOSITION DE VERRE SILICO-SODO-CALCIQUE

5

La présente invention se rapporte à une composition de verre silico-sodo-calcique destinée à la réalisation d'objets, en particulier en verre creux, ou encore se présentant sous la forme de feuilles de verre plat, ladite composition conférant à ces dits objets des propriétés de faible transmission du rayonnement ultraviolet et de coloration verte.

Bien qu'elle ne soit pas limitée à une telle application, l'invention sera plus particulièrement décrite en référence à des applications dans le domaine des objets en verre creux tels que des bouteilles, des flacons ou encore des pots.

Les rayonnements ultraviolets (UV), en particulier solaires, peuvent interagir avec de nombreux liquides en dégradant parfois leur qualité. C'est par exemple le cas de certains liquides alimentaires, parmi lesquels certains vins, les spiritueux, la bière, ou l'huile d'olive, dont la couleur et le goût peuvent être altérés, ou de certains parfums, dont l'odeur peut être modifiée, ou encore de médicaments, dont le principe actif peut être dégradé. Il y a donc un réel besoin, aussi bien dans l'industrie agro-alimentaire que cosmétique ou pharmaceutique, de contenants en verre capables d'absorber la plus grande partie des rayonnements ultraviolets.

L'invention a pour but de proposer des compositions de verre conférant à la fois une faible transmission du rayonnement ultraviolet et une coloration verte aux objets réalisés à l'aide de cette composition.

A cet effet, l'invention a pour objet une composition de verre silico-sodo-calcique comprenant des agents absorbants optiques caractérisée en ce que lesdits agents absorbants optiques consistent essentiellement en les oxydes ci-après dans une teneur variant dans les limites pondérales suivantes :

Fe_2O_3 (fer total)	0,1 à 1%
-------------------------------------	----------

	Cr ₂ O ₃ (chrome total)	0,05 à 0,5%
	TiO ₂	0 à 1%
	V ₂ O ₅	0 à 1%
	CeO ₂	0 à 1%
5	avec TiO ₂ + V ₂ O ₅ + CeO ₂	0,1 à 2%

Par « agent absorbant optique », il faut entendre au sens de la présente invention un élément chimique susceptible d'absorber une partie du rayonnement électromagnétique dans le domaine du visible, du proche infrarouge ou du proche ultraviolet, donc pour des longueurs d'ondes comprises entre 300 et 1000 nm.

Par « consiste essentiellement », il faut entendre que la composition selon l'invention peut comprendre d'autres agents absorbants optiques, à la seule condition qu'ils ne soient pas susceptibles de modifier de manière sensible l'apparence visuelle de l'objet possédant cette composition.

L'action des agents absorbants pris individuellement est en général bien décrite dans la littérature, mais l'effet produit par leur combinaison est en général imprévisible du fait de l'existence d'interactions entre eux.

En règle générale, il est en effet difficile de prévoir les propriétés optiques et énergétiques d'un verre lorsque celui-ci contient plusieurs agents absorbants optiques, ces propriétés résultant d'une interaction complexe entre les différents agents dont le comportement est en outre lié à leur état d'oxydation. Cela est particulièrement le cas pour les compositions selon l'invention, lesquelles contiennent entre trois et six oxydes existant sous plusieurs valences.

Dans la présente invention, le choix des absorbants optiques, de leur teneur et éventuellement de leur état d'oxydoréduction est déterminant pour l'obtention des propriétés optiques requises.

La présence de fer dans une composition de verre peut résulter des matières premières, en tant qu'impuretés, ou d'un ajout délibéré visant à colorer le verre. Il est connu que le fer existe dans la structure du verre sous la forme d'ions ferriques (Fe³⁺) et d'ions ferreux (Fe²⁺). La présence d'ions Fe³⁺ confère au verre une légère coloration jaune et permet d'absorber les

radiations ultraviolettes. La présence d'ions Fe^{2+} donne au verre une coloration bleu-vert plus prononcée et induit une absorption du rayonnement infrarouge. L'augmentation de la teneur en fer sous ses deux formes accentue l'absorption des radiations aux extrémités du spectre visible, cet effet se faisant au détriment de la transmission lumineuse.

Selon l'invention, la teneur en fer total dans la composition est comprise entre 0,1 et 1%, de préférence supérieure ou égale à 0,2%, voire 0,3% et/ou inférieure ou égale à 0,7%, notamment 0,6%. Une teneur en fer inférieure à 0,1% nécessite d'avoir des matières premières ayant un degré de pureté plus élevé que d'ordinaire, ce qui se traduit nécessairement par une augmentation du coût du verre. Une teneur en oxyde de fer trop élevée présente toutefois l'inconvénient de rendre la fusion du verre trop difficile compte tenu de l'absorption du rayonnement infrarouge par les ions ferreux. Le bain de verre absorberait trop fortement la chaleur émise par le rayonnement des flammes dans les fours à verre, diminuant d'autant la température du bain de verre au niveau de la sole du four.

L'oxyde de chrome existe sous deux degrés d'oxydation dans le verre. L'ion Cr^{6+} est présent dans des verres oxydés et confère une coloration jaune extrêmement prononcée. La teneur en ions Cr^{6+} est donc à éviter, même pour des teneurs aussi faibles que quelques ppm (parties par million). Ladite teneur doit en outre être limitée pour des raisons environnementales selon la Directive 94/62/CE. L'ion Cr^{3+} confère quant à lui la coloration verte désirée.

La teneur en oxyde de chrome est avantageusement supérieure ou égale à 0,1%, voire 0,15% ou 0,2% et/ou inférieure ou égale à 0,4%, notamment 0,3%, ce afin d'obtenir la coloration verte la plus désirée.

L'oxyde de cérium existe sous deux degrés d'oxydation, les ions Ce^{3+} et Ce^{4+} qui absorbent les rayonnements ultraviolets et confèrent une coloration légèrement jaune. Lorsqu'il est présent, sa teneur est de préférence supérieure ou égale à 0,1%, voire 0,15% ou 0,2% et/ou inférieure ou égale à 0,4%, notamment 0,3% ou 0,25%.

L'oxyde de titane peut exister sous deux degrés d'oxydation, Ti^{4+} et Ti^{3+} , ce dernier ne pouvant toutefois exister que dans des conditions extrêmement réductrices. Lorsqu'il est présent, sa teneur est avantagement supérieure ou égale à 0,3%, voire 0,4% et même 0,5%
5 et/ou inférieure ou égale à 0,7%, voire 0,6%.

L'oxyde de vanadium existe sous trois degrés d'oxydation dans le verre. L'ion V^{5+} , incolore, est responsable de l'absorption des rayonnements ultraviolets, tandis que les ions V^{4+} et V^{3+} confèrent une coloration verte. Lorsqu'il est présent, sa teneur est de préférence supérieure ou égale à
10 0,1%, voire 0,15% et même 0,2% et/ou inférieure ou égale à 0,5%, voire 0,4% ou 0,3% et même 0,25%.

Le rédox est défini par le rapport de la teneur molaire en oxyde ferreux (exprimé en FeO) à la teneur molaire en fer total (exprimé en Fe_2O_3). Il est généralement contrôlé à l'aide d'agents oxydants tels que le sulfate de sodium, et d'agents réducteurs tels que du coke, dont les teneurs
15 relatives sont ajustées pour obtenir le rédox souhaité. Les formes oxydées du vanadium et du cérium jouent un rôle d'oxydant vis-à-vis de l'oxyde de fer, ce qui rend la prévision des propriétés optiques d'un verre résultant d'un mélange donné particulièrement complexe, voire impossible.

Il s'est avéré de manière surprenante et pour l'instant inexpliquée que nonobstant la présence d'oxydants puissants comme l'oxyde de cérium ou de vanadium, il ne se créait pas d'ions Cr^{6+} , le verre ne se colorant pas en jaune comme cela pouvait être prévu. Il est donc possible d'obtenir grâce à l'invention des verres présentant à la fois une transmission ultraviolette
20 réduite et une coloration verte, sans que cette coloration soit teintée de jaune, comme l'homme du métier pouvait s'y attendre.

Selon un premier mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention ne comprend pas d'oxyde de vanadium. La composition comprend alors de préférence des oxydes de cérium et de titane en
25 combinaison. La teneur en CeO_2 est ainsi de préférence comprise entre 0,1 et 0,3% et la teneur en TiO_2 entre 0,3 et 0,6%, éventuellement avec une teneur en oxyde de fer supérieure ou égale à 0,3%.

Il semblerait en effet que les oxydes de cérium, de titane et de fer contribuent ensemble à diminuer la transmission ultraviolette des verres de manière beaucoup plus efficace que lorsqu'ils sont utilisés séparément. Ainsi, en l'absence d'oxyde de titane, des teneurs jusqu'à cinq fois plus élevées en oxyde de cérium sont nécessaires pour atteindre la même transmission ultraviolette. Une composition particulièrement préférée comprend en combinaison de l'ordre de 0,2% d'oxyde de cérium et 0,5% d'oxyde de titane, pour une transmission ultraviolette du même ordre qu'en utilisant 1% d'oxyde de cérium en l'absence d'oxyde de titane et avec une faible teneur en oxyde de fer.

Toujours selon ce mode préféré, le rédox est avantageusement supérieur ou égal à 0,4, notamment 0,5. Des rédox élevés contribuent en effet à diminuer la transmission ultraviolette, ce qui est particulièrement surprenant puisque c'est la forme oxydée et non réduite du fer qui absorbe les rayonnements ultraviolets.

Selon un second mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention ne comprend pas d'oxyde de titane ni d'oxyde de cérium.

La teneur en oxyde de vanadium est alors avantageusement comprise entre 0,1 et 0,3%. Le rédox est avantageusement inférieur à 0,2, voire nul, sans toutefois que du chrome dans son degré d'oxydation 6 ne se forme, ce qui est particulièrement étonnant.

La présence conjointe d'oxydes de cérium et de vanadium est de préférence à éviter car les verres qui les contiennent sont souvent, notamment si la teneur en oxyde de fer est faible, sujets à la solarisation. Ce phénomène de solarisation correspond à une modification de la teinte lorsque le verre est soumis au rayonnement ultraviolet.

La transmission ultraviolette (TUV) des verres présentant la composition selon l'invention est calculée pour une épaisseur de 3mm selon la norme ISO 9050. Elle est de préférence inférieure ou égale à 30% notamment inférieure ou égale à 25%, voire à 20%.

Les verres conformes à l'invention sont caractérisés par la suite par leur longueur d'onde dominante et leur pureté d'excitation calculées à partir

d'un spectre expérimental pour des échantillons de verre de 3mm d'épaisseur, en prenant en référence l'illuminant standard C et l'observateur de référence « CIE 1931 », tous deux définis par la C.I.E (Commission Internationale de l'Éclairage). En utilisant cette notation, un corps

5 présentant une coloration verte est caractérisé par une longueur d'onde dominante comprise entre 500 et 560 nm. Des longueurs d'onde dominantes supérieures à 560 nm correspondent à des verres jaunes, dont la teinte jaune est d'autant plus prononcée que la pureté d'excitation est élevée. La composition selon l'invention est donc de préférence telle qu'elle

10 confère aux objets en verre présentant ladite composition une longueur d'onde dominante comprise entre 500 et 560 nm, notamment entre 540 et 560 nm.

La composition selon l'invention permet d'obtenir un verre possédant de préférence une transmission lumineuse globale TL_C , calculée

15 pour une épaisseur de 3 mm à partir d'un spectre expérimental, en prenant en référence l'illuminant standard C et l'observateur de référence « CIE 1931 », supérieure ou égale à 20%, notamment à 30%, voire à 40%.

Dans le cadre de la présente invention, une composition particulièrement préférée comprend les agents absorbants optiques

20 suivants dans une teneur variant dans les limites pondérales suivantes :

Fe_2O_3	0,3 à 0,6 %
Cr_2O_3	0,2 à 0,3%
CeO_2	0,1 à 0,3%
TiO_2	0,4 à 0,6%

25 L'expression silico-sodo-calcique est ici utilisée au sens large et concerne toute composition de verre constituée d'une matrice verrière qui comprend les constituants suivants (en pourcentage en poids).

SiO_2	64 - 75 %
Al_2O_3	0 - 5 %
30 B_2O_3	0 - 5 %
CaO	5 - 15 %
MgO	0 - 10 %

Na ₂ O	10 - 18 %
K ₂ O	0 - 5 %
BaO	0 - 5 %

On convient ici que la composition de verre silico-sodo-calcique peut
5 comprendre, outre les impuretés inévitables contenues notamment dans les
matières premières, une faible proportion (jusqu'à 1 %) d'autres
constituants, par exemple des agents aidant à la fusion ou l'affinage du
verre (SO₃, Cl, Sb₂O₃, As₂O₃) ou provenant d'un ajout éventuel de calcin
recyclé dans le mélange vitrifiable.

10 Dans les verres selon l'invention, la silice est généralement
maintenue dans des limites étroites pour les raisons suivantes. Au-dessus
de 75 %, la viscosité du verre et son aptitude à la dévitrification augmentent
fortement ce qui rend plus difficile sa fusion et sa coulée sur le bain d'étain
fondu. Au-dessous de 64 %, la résistance hydrolytique du verre décroît
15 rapidement et la transmission dans le visible diminue également.

L'alumine Al₂O₃ joue un rôle particulièrement important sur la
résistance hydrolytique du verre. Lorsque le verre selon l'invention est
destiné à former des corps creux contenant des liquides, la teneur en
alumine est de préférence supérieure ou égale à 1%.

20 Les oxydes alcalins Na₂O et K₂O facilitent la fusion du verre et
permettent d'ajuster sa viscosité aux températures élevées afin de le
maintenir proche de celle d'un verre standard. K₂O peut être utilisé jusqu'à 5
% car au-delà se pose le problème du coût élevé de la composition. Par
ailleurs, l'augmentation du pourcentage de K₂O ne peut se faire, pour
25 l'essentiel, qu'au détriment de Na₂O ce qui contribue à augmenter la
viscosité. La somme des teneurs en Na₂O et K₂O, exprimées en
pourcentages pondéraux, est de préférence égale ou supérieure à 10 % et
avantageusement inférieure à 20 %. Si la somme de ces teneurs est
supérieure à 20 % ou si la teneur en Na₂O est supérieure à 18 %, la
30 résistance hydrolytique est fortement réduite.

Les oxydes alcalino-terreux permettent d'adapter la viscosité du verre
aux conditions d'élaboration.

MgO peut être utilisé jusqu'à 10 % environ et sa suppression peut être compensée, au moins en partie, par une augmentation de la teneur en Na_2O et/ou SiO_2 . De préférence, la teneur en MgO est inférieure à 5 % et de manière particulièrement avantageuse est inférieure à 2 % ce qui a pour effet d'augmenter la capacité d'absorption dans l'infrarouge sans nuire à la transmission dans le visible. De faibles teneurs en MgO permettent en outre de diminuer le nombre de matières premières nécessaires à la fusion du verre.

BaO permet d'augmenter la transmission lumineuse et il peut être ajouté dans la composition dans une teneur inférieure à 5 %.

BaO a une influence beaucoup plus faible que CaO et MgO sur la viscosité du verre et l'augmentation de sa teneur se fait essentiellement au détriment des oxydes alcalins, de MgO et surtout de CaO. Toute augmentation de BaO contribue à augmenter la viscosité du verre aux basses températures. De manière préférée, les verres selon l'invention sont exempts de BaO.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre des additifs, par exemple des agents absorbants dans certaines régions spectrales, tels que des oxydes d'éléments de transition (tels que CoO , NiO , CuO ...), ou des oxydes de terres rares (tels que La_2O_3 , Nd_2O_3 , Er_2O_3 ...), ou encore des agents colorants à l'état élémentaire (Se, Ag, Cu...), à titre d'impuretés et dans une teneur telle que leur présence n'influe pas de manière sensible sur l'aspect visuel du verre, typiquement jusqu'à 10 ou 20 ppm pour les oxydes d'éléments de transition et jusqu'à 0,2 ou 0,5% pour les oxydes de terres rares. La composition selon l'invention ne contient toutefois de préférence aucun agent absorbant optique en dehors des oxydes de chrome, de fer, de cérium, de titane et de vanadium, et en particulier pas d'oxyde de nickel ou de cuivre, ou encore de cobalt.

La composition de verre conforme à l'invention est apte à être fondue dans les conditions de production du verre destiné au formage de corps creux ou plats par les techniques de pressage, de soufflage, de moulage, ou encore d'étirage, de laminage ou de flottage. La fusion a généralement

lieu dans des fours à flamme, éventuellement pourvus d'électrodes assurant le chauffage du verre dans la masse par passage du courant électrique entre les deux électrodes. Pour faciliter la fusion, et notamment rendre celle-ci mécaniquement intéressante, la composition de verre présente
5 avantageusement une température correspondant à une viscosité η , telle que $\log \eta = 2$, qui est inférieure à 1500°C. De préférence encore, la température correspondant à la viscosité η telle que $\log \eta = 3,5$ (notée $T(\log \eta = 3,5)$) et la température au liquidus (notée T_{liq}) satisfont la relation :

$$T(\log \eta = 3,5) - T_{liq} > 20^{\circ}\text{C}$$

10 et mieux encore :

$$T(\log \eta = 3,5) - T_{liq} > 50^{\circ}\text{C}$$

L'ajout des oxydes absorbants optiques peut être effectué dans le four (on parle alors de « coloration en bassin ») ou dans les canaux transportant le verre entre le four et les installations de formage (on parle
15 alors de « coloration en feeder »). La coloration en feeder nécessite une installation particulière d'ajout et de mélange mais présente en revanche des avantages de souplesse et de réactivité particulièrement appréciés lorsque la production d'une gamme étendue de teintes et/ou de propriétés optiques particulières est requise. Dans le cas particulier de la coloration en
20 feeder, les agents absorbants optiques sont incorporés dans des frites de verre ou des agglomérés, lesquels sont ajoutés à un verre clair pour former après homogénéisation les verres selon l'invention. On peut employer des frites différentes pour chaque oxyde ajouté, mais il peut être avantageux dans certains cas de disposer d'une fritte unique comprenant tous les
25 agents absorbants optiques utiles. Il est souhaitable que les teneurs en oxyde de vanadium, de cérium, ou en oxyde de chrome dans les frites ou les agglomérés employés soient comprises entre 5 et 30%, de manière à ne pas dépasser des taux de dilution de fritte dans le verre fondu supérieurs à 10%, notamment 5%, et avantageusement 2%. Au delà, il devient en effet
30 difficile d'homogénéiser convenablement le verre fondu tout en conservant de fortes tirées compatibles avec un faible coût économique global du procédé.

Les frites au chrome, lorsqu'elles sont employées, sont de préférence réduites, c'est-à-dire qu'elles ne contiennent pas d'oxyde de chrome sous sa forme la plus oxydée, ce afin d'éviter de conférer une coloration jaune indésirable.

- 5 Lorsque la composition selon l'invention comprend de l'oxyde de vanadium, il est préférable d'utiliser des frites au vanadium oxydées, donc contenant une majorité d'ions vanadium dans leur plus haut degré d'oxydation, qui permettent d'obtenir plus aisément les rédox préférés après mélange. De même, un caractère oxydant des flammes situées au-dessus
- 10 du bain de verre contenu dans le canal ou le feeder, et pouvant être obtenu par un réglage de l'apport de comburant par rapport au combustible tel que le comburant est apporté de manière sur-stoechiométrique, est préféré. Lorsque le comburant est l'oxygène (O_2) et le combustible est du méthane (CH_4), le rapport molaire O_2/CH_4 est de préférence supérieur ou égal à 2,
- 15 notamment supérieur ou égal à 2,1, voire à 2,2. L'ajout de l'oxyde de vanadium (s'il y a lieu, donc lorsque la composition selon l'invention en contient) se fait de préférence en feeder plutôt qu'en bassin : il a en effet été observé que dans ce cas son action anti-UV était renforcée.

- L'invention a donc également pour objet un procédé de fabrication
- 20 d'un verre présentant une composition selon l'invention, comprenant une étape de fusion d'une partie du mélange vitrifiable, une étape de transport du verre fondu jusqu'au dispositif de formage, pendant laquelle on ajoute audit verre fondu des oxydes par le biais de frites de verre ou d'agglomérés, au moins une partie des oxydes absorbants optiques étant
- 25 apportés à la composition durant cette étape, et une étape de formage dudit verre pour obtenir un objet creux ou plat.

- Dans ce cas, au moins une partie de l'oxyde de chrome et/ou de l'oxyde de vanadium si ce dernier est présent (et de préférence la totalité de ces oxydes) est apportée à la composition par le biais de frites de verre ou
- 30 d'agglomérés durant l'étape de transport du verre fondu jusqu'au dispositif de formage.

L'invention a aussi pour objet un procédé de fabrication d'un verre présentant une composition selon l'invention, comprenant une étape de fusion du mélange vitrifiable dans un four de fusion, ledit mélange vitrifiable apportant l'intégralité des oxydes compris dans ladite composition, et une
5 étape de formage dudit verre pour obtenir un objet creux ou plat.

L'invention concerne enfin un objet en verre creux formé par moulage, pressage ou soufflage ou une feuille de verre formée par flottage sur un bain de métal fondu ou par laminage, dont la composition chimique est conforme à l'invention.

10 Les exemples ci-après décrivent l'invention sans toutefois la limiter. Le tableau 1 illustre différentes compositions de verres selon l'invention, qui permettent de mieux apprécier les avantages liés à la présente invention.

Dans ces exemples, sont indiquées :

15 - les teneurs pondérales en oxydes de fer, de chrome, de cérium, de titane ou de vanadium,

- le rédox défini comme étant le rapport molaire du FeO (fer ferreux) au fer total exprimé sous forme de Fe₂O₃. La teneur en fer total est mesurée par fluorescence X et la teneur en FeO est mesurée par chimie utilisant la
20 voie humide,

- la manière dont sont ajoutés les oxydes colorants (bassin ou feeder) et le cas échéant l'état d'oxydo-réduction du chrome dans la fritte au chrome,

ainsi que les valeurs des propriétés optiques suivantes calculées sous
25 une épaisseur de verre de 3 mm à partir de spectres expérimentaux :

- la transmission ultraviolette (TUV) calculée selon la norme ISO 9050.
- la transmission lumineuse (TL), la longueur d'onde dominante (λ) et la pureté d'excitation (p) en prenant en compte l'illuminant C et l'observateur de référence « CIE-1931 »,

30

Chacune des compositions figurant dans le tableau 1 est réalisée à partir de la matrice verrière suivante, dont les teneurs sont exprimées en

pourcentages pondéraux, celle-ci étant corrigée au niveau de la silice pour s'adapter à la teneur totale en agents colorants ajoutés.

5	SiO_2	71,0 %
	Al_2O_3	1,40 %
	CaO	12,0 %
	MgO	0,1 %
	Na_2O	13,0 %
	K_2O	0,35 %

Tableau 1

	1	2	3	4	5	6	7	8
Fe ₂ O ₃ (%)	0,47	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,36	0,36
Cr ₂ O ₃ (%)	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,20	0,20
CeO ₂ (%)	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-
TiO ₂ (%)	0,5	0,6	-	-	-	-	-	-
V ₂ O ₅ (%)	-	-	0,2	0,2	0,5	1	0,2	0,2
Rédox	0,51	0,2	0	0	0	0	0	0
Ajout des colorants	Bassin	Bassin	Bassin	V en feeder	V en feeder	V en feeder	Cr/V/Fe en feeder	Cr/V/Fe en feeder
État de la fritte au chrome							Réduit	Oxydé
TL (%)	42,0	51,5	49,4	48,5	47,0	46,0	61,9	54,2
TUV (%)	16,5	21,8	23,4	12,5	2,6	0,3	7,4	0,0
λ (nm)	554	556	553	555	557	558	559	567
p (%)	34,2	30,5	29,5	32,0	35,8	40,2	26,5	74,9

La comparaison entre les exemples 1 et 2 montre qu'un rédox supérieur à 0,5 permet d'obtenir une transmission ultraviolette moindre. Ce résultat est encore une fois surprenant puisque parmi les formes du fer c'est l'oxyde de fer ferrique
5 qui absorbe les rayonnements ultraviolets.

Les exemples 3 et 4 illustrent la différence de mode d'action du vanadium selon qu'il est ajouté en bassin ou en feeder, la transmission ultraviolette étant presque deux fois plus faible dans le cas de l'ajout en feeder. Une teneur élevée en V_2O_5 (0,5 et 1%, exemples 5 et 6) permet d'obtenir une coupure presque totale
10 du rayonnement ultraviolet.

Les exemples 7 et 8 ont été réalisés par ajout en feeder de la totalité des oxydes absorbants optiques, à savoir Fe_2O_3 , Cr_2O_3 et V_2O_5 . Dans le cas de l'exemple 8, l'utilisation d'une fritte au chrome dans laquelle le chrome est majoritairement sous sa forme la plus oxydée produit un verre absorbant certes
15 totalement le rayonnement ultraviolet mais dont la teinte est extrêmement jaune, comme en témoignent les valeurs élevées de longueur d'onde dominante et de pureté.

REVENDEICATIONS

- 5 1. Composition de verre silico-sodo-calcique comprenant des agents absorbants optiques caractérisée en ce que lesdits agents absorbants optiques consistent essentiellement en les oxydes ci-après dans une teneur variant dans les limites pondérales suivantes :
- | | | |
|----|---|-------------|
| 10 | Fe_2O_3 (fer total) | 0,1 à 1% |
| | Cr_2O_3 (chrome total) | 0,05 à 0,5% |
| | TiO_2 | 0 à 1% |
| | V_2O_5 | 0 à 1% |
| | CeO_2 | 0 à 1% |
| | avec $\text{TiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{CeO}_2$ | 0,1 à 2% |
- 15 2. Composition selon la revendication 1, telle que la teneur en Fe_2O_3 (fer total) est comprise entre 0,3 et 0,6%.
3. Composition selon l'une des revendications précédentes, telle que la teneur en Cr_2O_3 (chrome total) est comprise entre 0,15 et 0,3%, notamment entre 0,2 et 0,3%.
- 20 4. Composition selon l'une des revendications précédentes, ne comprenant pas d'oxyde de vanadium.
5. Composition selon la revendication précédente, telle que la teneur en CeO_2 est comprise entre 0,1 et 0,3% et la teneur en TiO_2 est comprise entre 0,3 et 0,6%.
- 25 6. Composition selon l'une des revendications 4 ou 5, dans laquelle le rédox est supérieur ou égal à 0,4, notamment 0,5.
7. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, ne comprenant pas d'oxyde de titane ni d'oxyde de cérium.
8. Composition selon la revendication précédente, telle que la teneur en oxyde de vanadium est comprise entre 0,1 et 0,4%, notamment entre 0,1 et 30 0,3%.
9. Procédé de fabrication d'un verre présentant une composition selon l'une des revendications 1 à 8, comprenant une étape de fusion d'une partie du mélange vitrifiable, une étape de transport du verre fondu jusqu'au

dispositif de formage, pendant laquelle on ajoute audit verre fondu des oxydes par le biais de frites de verre ou d'agglomérés, au moins une partie des oxydes absorbants optiques étant apportés à la composition durant cette étape, et une étape de formage dudit verre pour obtenir un objet creux ou plat.

- 5 **10.** Procédé selon la revendication précédente, tel qu'au moins une partie de l'oxyde de chrome et/ou de l'oxyde de vanadium est apportée à la composition par le biais de frites de verre ou d'agglomérés durant l'étape de transport du verre fondu jusqu'au dispositif de formage.
- 10 **11.** Procédé de fabrication d'un verre présentant une composition selon l'une des revendications 1 à 8, comprenant une étape de fusion du mélange vitrifiable dans un four de fusion, ledit mélange vitrifiable apportant l'intégralité des oxydes compris dans ladite composition, et une étape de formage dudit verre pour obtenir un objet creux ou plat.
- 15 **12.** Objet en verre creux formé par moulage, pressage ou soufflage, dont la composition chimique est définie par l'une quelconque des revendications 1 à 8.

COMPOSITION DE VERRE SILICO-SODO-CALCIQUE**ABREGE**

L'invention a pour objet une composition de verre silico-sodo-calcique comprenant des agents absorbants optiques caractérisée en ce que lesdits agents absorbants optiques consistent essentiellement en les oxydes ci-après dans une teneur variant dans les limites pondérales suivantes :

Fe_2O_3 (fer total)	0,1 à 1%
Cr_2O_3 (chrome total)	0,05 à 0,5%
TiO_2	0 à 1%
V_2O_5	0 à 1%
CeO_2	0 à 1%

avec $\text{TiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{CeO}_2$ 0,1 à 2%



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 678586
FR 0651209

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		
X	JP 2001 058846 A (NIHON TAISANBIN GLASS BOTTLE M) 6 mars 2001 (2001-03-06) * exemples 2-4 *	1-12	C03C3/085 C03C4/08 C03C4/02
A	WO 03/064341 A2 (GLAVERBEL [BE]; COSTER DOMINIQUE [BE]; DELMOTTE LAURENT [BE]; VAN DEN) 7 août 2003 (2003-08-07) * exemple 54 *	1-12	
A	WO 02/30842 A (VIOSOL B V [NL]; ROHRER MARCUS [BE]; KRAUSHAAR YVES [CH]) 18 avril 2002 (2002-04-18) * revendication 15 *	1-12	
A	WO 01/34531 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO LTD [JP]; SETO HIROMITSU [JP]; YOSHII SHIGEKAZU) 17 mai 2001 (2001-05-17) * exemple 18 *	1-12	
A	JP 2001 058847 A (NIHON TAISANBIN GLASS BOTTLE M) 6 mars 2001 (2001-03-06) * exemples 1-3 *	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	US 5 830 812 A (SHELESTAK LARRY J [US] ET AL) 3 novembre 1998 (1998-11-03) * exemple 52 *	1-12	C03C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 novembre 2006		Somann, Karsten	
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 0651209 FA 678586**

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 20-11-2006
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
JP 2001058846 A	06-03-2001	AUCUN	
WO 03064341 A2	07-08-2003	AU 2002365203 A1 BE 1014543 A3 CN 1701044 A EP 1453765 A2 JP 2005521614 T US 2005164863 A1	02-09-2003 02-12-2003 23-11-2005 08-09-2004 21-07-2005 28-07-2005
WO 0230842 A	18-04-2002	AU 1438702 A EP 1324957 A1	22-04-2002 09-07-2003
WO 0134531 A1	17-05-2001	AUCUN	
JP 2001058847 A	06-03-2001	AUCUN	
US 5830812 A	03-11-1998	AU 686064 B2 AU 1657597 A BR 9700475 A CA 2200767 A1 CN 1165788 A DE 69726483 D1 EP 0799804 A1 JP 3280266 B2 JP 10029833 A NZ 314391 A TW 438732 B	29-01-1998 09-10-1997 03-11-1998 01-10-1997 26-11-1997 15-01-2004 08-10-1997 30-04-2002 03-02-1998 26-06-1998 07-06-2001



OPINION ÉCRITE SUR LA BREVETABILITÉ DE L'INVENTION

FA678586

Date de dépôt (jour/mois/année)
05.04.2006

Date de priorité (jour/mois/année)

N° d'enregistrement national
FR0651209

Classification internationale des brevets (CIB)
C03C3/085 C03C4/08 C03C4/02

Déposant

SAINT GOBAIN EMBALLAGE

La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- ☒ Point I Base de l'opinion
- ☐ Point II Priorité
- ☐ Point III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- ☐ Point IV Absence d'unité de l'invention (Article L. 612-4 du Code de la Propriété Intellectuelle)
- ☒ Point V Opinion motivée (Article R. 612-57 du Code de la Propriété Intellectuelle) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- ☐ Point VI Certains documents cités
- ☐ Point VII Irrégularités dans la demande
- ☐ Point VIII Observations relatives à la demande

Examineur

Somann, Karsten

OPINION ÉCRITE

N° d'enregistrement
national

FR0651209

Point I Base de l'opinion

Cette opinion a été établie sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche.

Point V Opinion motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui :	Revendications	2-6,8-10
	Non :	Revendications	1,7,11,12
Activité inventive	Oui :	Revendications	
	Non :	Revendications	1-12
Possibilité d'application industrielle	Oui :	Revendications	1-12
	Non :	Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Concernant le point V

Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il est fait référence au document suivant :

D1: JP 2001 058846 A (NIHON TAISANBIN GLASS BOTTLE M) 6 mars 2001
(2001-03-06)

La présente demande ne remplit pas les conditions de brevetabilité, l'objet de des revendications 1, 7, 11 et 12 n'étant pas conforme au critère de nouveauté.

Le document D1 décrit (les références entre parenthèses s'appliquent à ce document):

Une composition de verre silico-sodo-calcique comprenant des agents absorbants optiques (abrégé) caractérisée en ce que lesdits agents absorbants optiques consistent essentiellement en les oxydes ci-après dans une teneur variant dans les limites pondérales suivantes:

Fe₂O₃ (fer total) 0,1 à 1 %

Cr₂O₃ (chrome total) 0,05 à 0,5%

TiO₂ 0 à 1 %

V₂O₅ 0 à 1 %

CeO₂ 0 à 1 %

avec TiO₂ + V₂O₅ + CeO₂ 0,1 à 2%

(exemples 2 à 4).

Le même argument s'applique mutatis mutandis à l'objet des revendications indépendantes correspondantes 11 et 12 et à l'objet de la revendication dépendante 7 qui ne sont donc pas non plus nouveaux.

Les revendications dépendantes 2 à 6, 8 et 10 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elles se réfèrent, définisse un objet qui satisfasse aux exigences de l'activité inventive.