

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ VITRAGE A PROPRIETES ANTISOLAIRES COMPRENANT UNE COUCHE DE NITRURE DE TITANE.

②② Date de dépôt : 26.06.17.

③③ Priorité :

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

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

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 28.12.18 Bulletin 18/52.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 02.08.19 Bulletin 19/31.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : SINGH LAURA, MONMEYRAN
CORENTIN et LORENZZI JEAN CARLOS.

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

⑦④ Mandataire(s) : SAINT-GOBAIN RECHERCHE.

FR 3 068 032 - B1



**VITRAGE A PROPRIETES ANTISOLAIRES COMPRENANT UNE COUCHE DE
NITRURE DE TITANE**

5

L'invention se rapporte au domaine des substrats ou articles verriers, du type vitrage de bâtiments ou automobiles, comprenant à leur surface des revêtements du type couches minces leur conférant des propriétés
10 antisolaires. Par vitrage, on entend au sens de la présente invention tout produit verrier constitué par un ou plusieurs substrats verriers, en particulier les simples vitrages, les doubles vitrages, les triples vitrages etc. La présente invention se rapporte en particulier à des
15 vitrages feuilletés comprenant au moins deux substrats verriers liés entre eux par une couche de matière plastique comme le PVB (polyvinylbutyral) ou le PU (polyuréthane). Par antisolaire, on entend au sens de la présente invention la faculté du vitrage de limiter le flux énergétique,
20 notamment du rayonnement Infrarouge (IR), le traversant depuis l'extérieur vers l'intérieur de l'habitation ou de l'habitable, tout en conservant une transmission lumineuse permettant la vision au moins depuis l'intérieur vers l'extérieur du bâtiment ou de l'habitable qu'il équipe.

25

De tels vitrages munis d'empilements de couches minces agissent ainsi sur le rayonnement solaire incident et permettent une protection solaire et/ou une isolation thermique de l'habitable ou de l'habitation. En outre, ces
30 revêtements doivent être esthétiquement plaisants, c'est-à-dire qu'ils doivent présenter une colorimétrie, en transmission comme en réflexion, suffisamment neutre pour ne pas incommoder les utilisateurs ou alternativement une teinte légèrement bleue ou verte, notamment dans le domaine

du bâtiment. Ces revêtements sont de façon classique déposés par des techniques de dépôt du type CVD pour les plus simples ou le plus souvent à l'heure actuelle par des techniques de dépôt par pulvérisation sous vide, souvent
 5 appelé magnétron dans le domaine, notamment lorsque le revêtement est constitué d'un empilement plus complexe de couches minces successives.

Le plus souvent les empilements en couches minces ayant des propriétés de contrôle solaire comprennent une
 10 voire plusieurs couches actives. Par couche active ou encore fonctionnelle, on entend une couche agissant de manière sensible sur le flux de rayonnement solaire ou thermique traversant ledit vitrage. Une telle couche active, de façon connue, peut fonctionner soit
 15 principalement en mode de réflexion du rayonnement infrarouge incident, soit principalement en mode d'absorption du rayonnement infrarouge incident.

Par couleur neutre, on entend au sens de la présente invention, dans le système de colorimétrie (L^* , a^* , b^*),
 20 des valeurs b^* et des valeurs a^* proches de zéro, en particulier inférieures à 10, voire inférieures à 5, en valeurs absolues.

Par couleur bleue-verte, on entend au sens de la présente invention, dans le système de colorimétrie (L^* ,
 25 a^* , b^*), des valeurs b^* négatives, en particulier inférieure à -10, voire inférieures à -15 et des valeurs a^* proches de zéro, en particulier inférieures à 10, voire inférieures à 5, en valeurs absolues.

30 Notamment, les empilements les plus performants commercialisés à l'heure actuelle incorporent au moins une couche métallique du type argent fonctionnant essentiellement sur le mode de la réflexion d'une majeure partie du rayonnement IR (infrarouge) incident. Ces couches

sont cependant très sensibles à l'humidité et sont donc exclusivement utilisées dans des doubles vitrages, en face 2 ou 3 de celui-ci pour être protégées de l'humidité. Les empilements selon l'invention ne comprennent pas de telles
5 couches du type argent (ou or, platine, cuivre, aluminium).

D'autres couches métalliques à fonction antisolaire ont également été décrites dans le domaine, comprenant des couches fonctionnelles du type Nb, Ta ou W ou des nitrures de ces métaux, tel que par exemple dans la demande
10 W001/21540. Cependant, au sein de telles couches, le rayonnement solaire est cette fois absorbé et/ou réfléchi mais de manière peu sélective, c'est-à-dire que le rayonnement infrarouge du rayonnement solaire (dont la longueur d'onde est compris entre environ 780 nm et
15 2500 nm) et le rayonnement visible sont également absorbés/réfléchis de manière non sélective. De tels vitrages présentent ainsi pas ou peu de sélectivité.

De manière classique dans le domaine des vitrages isolants, la sélectivité s'exprime le plus souvent comme le
20 rapport entre le facteur de Transmission Lumineuse (T_L) et le facteur solaire g (ou FS). Ces grandeurs sont en particulier définies dans la norme NF EN 410.

De manière connue et classique, le facteur de transmission lumineuse ou transmission lumineuse T_L
25 correspond au pourcentage du flux lumineux incident, c'est-à-dire dans le domaine de longueurs d'onde 380 à 780 nm, traversant le vitrage, selon l'illuminant D_{65} .

De manière connue le facteur solaire g est lui égal au rapport de l'énergie traversant le vitrage (c'est-à-dire
30 entrant dans le local) et de l'énergie solaire incidente. Plus particulièrement, il correspond à la somme du flux transmis directement à travers le vitrage et du flux absorbé par le vitrage (en y incluant les empilements de

couches éventuellement présents à l'une de ses surfaces) puis éventuellement réémis vers l'intérieur (le local).

5 D'une manière générale, toutes les caractéristiques lumineuses présentées dans la présente description sont obtenues selon les principes et méthodes décrits dans la norme européenne (et française) EN 410 se rapportant à la détermination des caractéristiques lumineuses et solaires des vitrages utilisés dans le verre pour la construction.

10 En outre, il est recherché actuellement, en particulier dans le domaine du bâtiment, des vitrages présentant un effet miroir, c'est-à-dire une forte réflexion lumineuse extérieure, en particulier de l'ordre de 15 à 40%, notamment de 20 à 40%, de telle façon que le vitrage apparaisse comme une surface miroir vue de 15 l'extérieur du bâtiment mais que la vision demeure cependant possible et aisée depuis l'intérieur vers l'extérieur du bâtiment.

Une telle disposition entraîne logiquement une forte diminution de la transmission lumineuse à travers le vitrage et par suite une diminution sensible de la 20 sélectivité du vitrage, au sens précédemment décrit.

Le premier but de la présente invention est ainsi de fournir des vitrages présentant un tel effet miroir, c'est-à-dire une forte réflexion extérieure, notamment comprise 25 entre 15 et 40%, et comprenant un empilement de couches leur conférant des propriétés antisolaires tout en présentant une sélectivité relativement élevée, au sens précédemment décrit, c'est-à-dire un rapport T_L/g optimisé, notamment de l'ordre de 1 ou légèrement inférieur à 1, et 30 en tout état de cause sensiblement améliorée par rapport aux vitrages proposés dans la demande WO01/21540 précédemment cité.

Un vitrage selon l'invention permet ainsi avantageusement de sélectionner le rayonnement le

traversant, en favorisant la transmission des ondes lumineuses dans le domaine du visible, c'est-à-dire dont la longueur d'onde est comprise entre environ 380 et 780 nm, et en absorbant et/ou réfléchissant sélectivement la

5 majorité des radiations infrarouges solaires, c'est-à-dire dont la longueur d'onde est supérieure à 780 nm, en particulier les infrarouges A, c'est-à-dire dont la longueur d'onde est comprise entre environ 780nm et environ 1400 nm.

10

Selon un autre aspect optionnel de la présente invention, on cherche à fournir des vitrages antisolaires dont ledit empilement confère audit vitrage une couleur en

15 en transmission et en réflexion extérieure sensiblement neutre ou encore une teinte bleue-verte peu intense, telle que recherchée notamment dans le secteur du bâtiment.

Par couleur neutre, on entend au sens de la présente invention, dans le système de colorimétrie (L^* , a^* , b^*), des valeurs b^* et des valeurs a^* proches de zéro, en

20 particulier inférieures à 10, voire inférieures à 5, en valeurs absolues.

Par couleur bleue-verte, on entend au sens de la présente invention, dans le système de colorimétrie (L^* , a^* , b^*), des valeurs b^* négatives, en particulier

25 inférieure à -10, voire inférieures à -15 et des valeurs a^* proches de zéro, en particulier inférieures à 10, voire inférieures à 5, en valeurs absolues.

Dans le cas où le vitrage antisolaire selon

30 l'invention est un vitrage feuilleté, il devient également possible d'obtenir des couleurs neutres, en particulier dont les valeurs des paramètres a^* et b^* sont inférieures à 5, en valeurs absolues ou alternativement des vitrages présentant en réflexion extérieure une couleur bleue

particulièrement recherchée dans le domaine du bâtiment, en raison d'une valeur de b^* inférieure à -10, voire inférieure à -15, la valeur de a^* étant de préférence inférieure à 5, voire inférieure à 2, en valeur absolue.

5 En particulier, la société déposante a découvert que de tels objectifs pouvaient être atteints par l'utilisation sur des substrats verriers d'un empilement de couches comprenant au moins deux couches dont :

- une première couche de nitrure de titane ou
10 d'oxynitrure de titane,
- une seconde couche, disposée plus près du substrat verrier dans l'empilement, et de préférence directement sur le substrat verrier, cette seconde
15 couche étant à base de chrome, de nickel, de titane, de niobium ou d'un mélange d'au moins deux de ces éléments, ladite seconde couche étant éventuellement nitrurée (hormis bien évidemment le titane). Ladite nitruration peut être partielle ou totale.

Grâce à l'utilisation combinée de telles couches,
20 éventuellement en combinaison avec d'autres couches du type diélectriques, il a ainsi été possible d'obtenir des vitrages tels que décrits précédemment, c'est-à-dire des vitrages présentant une forte réflexion lumineuse extérieure, tout en conservant une sélectivité proche de 1
25 ou légèrement inférieure à 1.

Plus précisément, la présente invention se rapporte un article verrier à fonction antisolaire comprenant au moins un substrat verrier et un empilement de couches déposées
30 sur au moins une face dudit substrat, ledit empilement de couches comprenant au moins :

- une première couche de nitrure de titane TiN_x dans laquelle $1,00 < x < 1,20$, ou d'oxynitrure de titane de formule générale TiN_xO_y , dans laquelle $1,00 < x < 1,20$

et dans laquelle $0,01 < y < 0,10$, l'épaisseur de ladite première couche de nitrure de titane ou d'oxynitrure de titane étant comprise entre 10 et 80 nanomètres,

- une seconde couche métallique à base de chrome, de nickel, de titane, de niobium ou d'un mélange d'au moins deux de ces éléments, ladite seconde couche étant éventuellement nitrurée, ladite seconde couche étant déposée entre la première couche de nitrure de titane ou d'oxynitrure de titane et ladite face dudit substrat,
- éventuellement une ou plusieurs couches de matériaux diélectriques,

Par matériau diélectrique, on entend tout matériau dont la forme massive et dénuée d'impuretés a une résistivité initialement supérieure à 10^{10} ohms-mètres ($\Omega.m$). De tels matériaux, une fois déposés en couches minces, peuvent cependant comprendre des éléments supplémentaires augmentant sensiblement leur conductivité électrique, utiles notamment pour améliorer le rendement de pulvérisation cathodique du matériau précurseur constituant la cible magnétron. Par exemple, des couches de nitrure de silicium utilisées dans l'empilement selon l'invention peuvent comprendre une faible quantité d'aluminium, la cible de silicium métallique classiquement utilisée lors de la pulvérisation cathodique comprenant par exemple en général de 6 à 10% poids d'aluminium, pour en augmenter la conductivité.

Selon certains modes de réalisations préférées de la présente invention, qui peuvent être combinés entre eux le cas échéant :

- L'empilement est constitué desdites au moins première et seconde couche et de couches de matériaux diélectriques.

- L'épaisseur de ladite première couche de nitrure de titane ou d'oxynitrure de titane est comprise 10 et 30 nanomètres, et tout particulièrement entre 10 et 25 nanomètres.
- 5 - L'épaisseur de ladite seconde couche métallique éventuellement nitrurée est comprise entre 3 et 15 nm, en particulier entre 5 et 10 nanomètres.
- L'épaisseur de ladite première couche est supérieure à l'épaisseur de ladite seconde couche d'un facteur au
- 10 moins égal à 1,3, de préférence d'un facteur égal à au moins 1,5.
- La seconde couche métallique est déposée directement sur ladite face dudit substrat.
- Ladite première et ladite seconde couche sont en
- 15 contact l'une avec l'autre.
- Ladite première et ladite seconde couche sont séparées par au moins une couche de matériau diélectrique.
- Ladite première couche de nitrure de titane TiN_xO_y est telle que $1,05 < x < 1,18$.
- 20 - Ladite première couche de nitrure de titane est telle que $0,02 < y < 0,08$.
- Le ou les matériaux diélectriques sont choisies parmi le nitrure de Silicium éventuellement dopé par Al, Zr, B, le nitrure d'aluminium, l'oxyde d'étain, un oxyde
- 25 mixte de zinc ou d'étain $Sn_yZn_zO_x$, l'oxyde de silicium, l'oxyde de titane, les oxynitrures de silicium SiO_xN_y .
- La seconde couche est une couche de nickel et de chrome, préférentiellement nitrurée.
- Ledit empilement étant constitué d'une succession
- 30 desdites première et seconde couches et éventuellement des couches de matériaux diélectriques séparant lesdites première et seconde couches.

- L'empilement comprend ou est constitué par la succession des couches suivantes, à partir de la surface du substrat verrier:
 - au moins ladite seconde couche métallique à base de chrome, de nickel, de titane, de niobium ou d'un mélange d'au moins deux de ces éléments, ladite couche étant éventuellement nitrurée,
 - éventuellement une ou plusieurs couches inférieures de matériaux diélectriques d'épaisseur, au total, comprise entre 10 et 120 nm,
 - ladite première couche de nitrure de titane TiN_x avec $1,00 < x < 1,20$, ou d'oxynitrure de titane de formule générale TiN_xO_y , dans laquelle $0,01 < y < 0,10$ et dans laquelle $1,00 < x < 1,20$, d'épaisseur comprise entre 10 et 80 nm, de préférence entre 10 et 30 nanomètres, et de préférence encore entre 10 et 25 nanomètres,
 - éventuellement au moins une couche métallique à base de chrome, de nickel, de titane, de niobium ou d'un mélange d'au moins deux de ces éléments, ladite couche étant éventuellement nitrurée,
 - une ou plusieurs couches supérieures de matériaux diélectriques, d'épaisseur physique, au total, comprise entre 10 et 100 nm,
 - éventuellement une couche supérieure à base d'un oxyde de titane, d'un oxyde de zirconium ou d'un oxyde de titane et de zirconium.
- L'empilement comprend ou est constitué par la succession des couches suivantes, à partir de la surface du substrat verrier:
 - une couche métallique à base de chrome, de nickel, de titane, de niobium ou d'un mélange d'au moins deux de ces éléments, ladite couche étant éventuellement nitrurée, ladite couche ayant une épaisseur comprise entre 3 et 15 nanomètres, de préférence entre 5 et 10 nanomètres,

- 5 - une couche de nitrure de titane TiN_x avec $1,00 < x < 1,20$, ou d'oxynitrure de titane de formule générale TiN_xO_y , dans laquelle $0,01 < y < 0,10$ et dans laquelle $1,00 < x < 1,20$, d'épaisseur comprise entre 10 et 80 nm, de préférence entre 10 et 30 nanomètres, et de préférence encore entre 10 et 25 nanomètres,
- 10 - une couche à base de nitrure de silicium, d'épaisseur comprise entre 20 et 80 nm, de préférence entre 25 et 70 nm,
- éventuellement une couche supérieure à base d'un oxyde de titane, d'un oxyde de zirconium ou d'un oxyde de titane et de zirconium, de préférence d'épaisseur comprise entre 3 et 50 nm.
- 15 - Ledit article est un vitrage ne comprenant qu'un seul substrat verrier, ledit empilement étant disposé sur au moins une face dudit vitrage.
- Ledit article a subi un traitement thermique tel qu'une trempe, un bombage ou encore un recuit.
- 20 - Ledit article est un vitrage feuilleté constitué par un ensemble d'au moins deux substrats verriers liés entre eux par un feuillet thermoplastique, notamment de polyvinyl butyral (PVB), ledit empilement étant disposé de préférence sur au moins une face d'un des
- 25 substrats verriers tournés vers l'intérieur dudit vitrage feuilleté.

30 Les exemples qui suivent sont donnés à titre purement illustratifs et ne limitent sous aucun des aspects décrits la portée de la présente invention. A des fins de comparaison, tous les empilements des exemples qui suivent sont synthétisés sur des substrats verriers montés en simple vitrage ou en vitrage feuilleté (voir infra).

Toutes les couches des empilements ont été déposées selon les techniques classiques de dépôts sous vide par pulvérisation magnétron.

5 Exemple 1:

Dans cet exemple selon l'invention, on a déposé, selon les techniques magnétrons classiques, sur un substrat en verre du type Planilux®, un empilement constitué par la séquence de couches suivantes:

10

Verre	/NiCrN	/	TiN _x	/	Si ₃ N ₄
	(9nm)		(14nm)		(62nm)

La couche TiN_x est obtenue par la technique de pulvérisation magnétron à partir d'une cible de titane métallique dans une atmosphère d'azote et d'argon.

15

Les couches de nitrure de silicium sont déposées selon les techniques classiques dans le domaine, à partir d'une cible de silicium comprenant 8% en poids d'aluminium dans une atmosphère d'azote et d'argon.

20

La couche de NiCrN est déposée à partir de la pulvérisation d'une cible de NiCr dans une atmosphère d'argon et d'azote, les éléments Ni et Cr étant présents dans la cible selon les proportions suivantes : 80% poids de Ni et 20% poids de Cr.

25

Dans le tableau qui suit, on a reporté les principales caractéristiques du procédé de dépôt :

30

Vitesse de la ligne(m/min)		2
NiCrN	Puissance sur cathode (kW)	19
	Pression(μ bar)	3,5
	Flux Ar (sccm)	1150
	Flux N ₂ (sccm)	600
TiN	Puissance (kW)	92
	Pression (μ bar)	6
	Flux Ar (sccm)	1600
	Flux N ₂ (sccm)	500
Si ₃ N ₄	Puissance (kW)	150
	Pression (μ bar)	4
	Flux Ar (sccm)	700
	Flux N ₂ (sccm)	850

Selon l'invention, le vitrage ainsi obtenu peut être utilisé comme vitrage simple ou comme premier substrat pour l'obtention d'un vitrage feuilleté par feuilletage avec un autre substrat en verre du type Planilux® au moyen d'une feuille de PVB, l'empilement étant disposé entre les deux substrats verriers dans le vitrage final.

Sur le vitrage simple et le vitrage feuilleté ainsi obtenus, on a mesuré les facteurs T_L et g afin d'en déterminer la sélectivité et leurs propriétés colorimétriques. Les résultats sont reportés dans les tableaux qui suivent.

Exemple 2:

Dans cet exemple selon l'invention, on a déposé, selon les techniques magnétrons classiques, sur un substrat en verre du type Planilux®, un autre empilement constitué par la séquence de couches suivantes:

Verre /NiCrN / Si₃N₄ / TiN_x / Si₃N₄

(7nm) (102nm) (19nm) (51nm)

Les couches de TiN_x , NiCrN et Si_3N_4 sont obtenues selon les mêmes principes que précédemment exposés.

Dans le tableau qui suit, on a reporté les principales
5 caractéristiques du procédé de dépôt :

Vitesse de la ligne(m/min)		1,3
NiCrN	Puissance sur cathode (kW)	12,5
	Pression(μ bar)	3,5
	Flux Ar (sccm)	1150
	Flux N ₂ (sccm)	600
Si ₃ N ₄	Puissance sur cathodes (kW)	150
	Pression(μ bar)	4
	Flux Ar (sccm)	700
	Flux N ₂ (sccm)	850
TiN	Puissance sur cathode (kW)	80
	Pression(μ bar)	6
	Flux Ar (sccm)	1600
	Flux N ₂ (sccm)	500
Si ₃ N ₄	Puissance sur cathodes (kW)	90
	Pression(μ bar)	4
	Flux Ar (sccm)	700
	Flux N ₂ (sccm)	850

De même que pour l'exemple précédent, le vitrage ainsi obtenu est utilisé comme vitrage simple ou comme premier substrat pour l'obtention d'un vitrage feuilleté par feuilletage avec un autre substrat en verre du type Planilux® au moyen d'une feuille de PVB, l'empilement étant disposé entre les deux substrats verriers dans le vitrage final.

Sur le vitrage simple et le vitrage feuilleté ainsi obtenus, on a mesuré les facteurs T_L et g afin d'en déterminer la sélectivité et leurs propriétés colorimétriques. Les résultats sont reportés dans les tableaux qui suivent.

Exemple 3 (comparatif) :

Dans cet exemple, on a utilisé un vitrage de la société déposante commercialisé sous la référence Cool-Lite STB120 dont l'empilement comprend une couche de nitrure de niobium comme couche réfléchissante/absorbante du rayonnement solaire, entourée par deux couches de nitrure de silicium.

Sur le vitrage simple et le vitrage feuilleté ainsi obtenus, on a mesuré les facteurs T_L et g afin d'en déterminer la sélectivité et leurs propriétés colorimétriques. Les résultats sont reportés dans les tableaux qui suivent.

Les caractéristiques de sélectivité des différents vitrages obtenus, mesurées selon les normes précisées, sont reportées dans le tableau 1 qui suit :

		Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3
R_{Lext}	Vitrage simple	37	15	21
	Vitrage feuilleté	31	17	21
T_L (%)	Vitrage simple	34	27	22
	Vitrage feuilleté	31	26	22
g (%)	Vitrage simple	33	31	32
	Vitrage feuilleté	33	32	33
Sélectivité (T_L/g)	Vitrage simple	1,02	0,88	0,66
	Vitrage feuilleté	0,94	0,80	0,67

Tableau 1

La comparaison des données reportées dans le tableau 1 montre qu'une plus grande sélectivité est obtenue pour un empilement comprenant les deux couches conformes à la présente invention, c'est-à-dire pour l'empilement des exemples 1 et 2, et même très proche de 1 pour l'empilement selon l'exemple 1, malgré la présence de la couche fortement réfléchissante en NiCrN.

10

Les caractéristiques colorimétriques du vitrage selon les exemples 1 à 3, ont été également mesurés dans le système international (CIE $L^*a^*b^*$) en transmission et en réflexion externe (coté extérieur).

15

Toutes les données optiques sont reportées dans le tableau 2 qui suit :

Exemple		TRANSMISSION LUMINEUSE			REFLEXION EXTERIEURE		
		T_L	a^*_T	b^*_T	R_{Lext}	a^*_{Rext}	b^*_{Rext}
Exemple 1	Vitrage simple	34	-2,2	5,5	37	-5,1	0,3
	Vitrage feuilleté	31	-2,7	2,7	31	-2,5	-0,8
Exemple 2	Vitrage simple	27	-2,9	-4,3	15	3,9	-31,6
	Vitrage feuilleté	26	-3,6	-2,5	17	-0,5	-20,8
Exemple 3	Vitrage simple	22	-1,4	0,5	21	-2,9	-16
	Vitrage feuilleté	22	-1,4	2,7	21	-3,6	-10,8

Tableau 2

20

Les données reportées dans le tableau 2 montrent les propriétés idéales de colorimétrie en transmission et en réflexion extérieure des vitrages munis des empilements selon l'invention :

- 5 - En transmission les paramètres a^*_T et b^*_T sont le plus souvent négatif et restent relativement faibles, assurant une couleur relativement neutre en transmission.
- 10 - En réflexion, le paramètre a^*_{ext} selon les vitrages selon l'invention, est toujours relativement faible et le plus souvent négatif, tandis que le paramètre b^* est soit proche de 0 pour l'exemple 1, ce qui assure une couleur neutre en réflexion, soit fortement négatif (exemple 2), ce qui assure une
- 15 couleur bleue telle que recherchée en réflexion.

De telles propriétés colorimétriques entraînent donc une couleur neutre des vitrages en transmission et une couleur neutre ou bleue-verte en réflexion extérieure, telle qu'actuellement recherchée dans le domaine du

20 bâtiment.

Selon un autre avantage, les empilements antisolaires selon la présente sont extrêmement simples à fabriquer, notamment par la technique du dépôt sous vide par pulvérisation cathodique dite magnétron.

- 25 En outre, des tests de durabilité complémentaires ont montré que de telles couches pouvaient être sans difficulté déposées en face 2 d'un vitrage simple, sans risque de dégradation de celle-ci, par action chimique (humidité) ou par action mécanique (abrasion de l'empilement).

REVENDICATIONS

1. Article verrier à fonction antisolare comprenant au
5 moins un substrat verrier et un empilement de couches
déposées sur au moins une face dudit substrat, ledit
empilement de couches comprenant au moins:
 - une première couche de nitrure de titane TiN_x dans
laquelle $1,00 < x < 1,20$, ou d'oxynitrure de titane de
10 formule générale TiN_xO_y , dans laquelle $1,00 < x < 1,20$
et dans laquelle $0,01 < y < 0,10$, l'épaisseur de ladite
première couche de nitrure de titane ou d'oxynitrure de
titane étant comprise entre 10 et 80 nanomètres,
 - une seconde couche métallique à base de chrome, de
15 nickel, de titane, de niobium ou d'un mélange d'au
moins deux de ces éléments, ladite seconde couche étant
éventuellement nitrurée,
ladite seconde couche étant disposée entre la première
couche de nitrure de titane ou d'oxynitrure de titane
20 et ladite face dudit substrat.
2. Article verrier selon la revendication précédente, dans
lequel l'empilement est constitué desdites au moins
première et seconde couche et de couches de matériaux
25 diélectriques.
3. Article verrier selon l'une des revendications
précédentes, dans lequel l'épaisseur de ladite première
couche de nitrure de titane ou d'oxynitrure de titane
30 est comprise 10 et 30 nanomètres, et tout
particulièrement entre 10 et 25 nanomètres.
4. Article verrier selon l'une des revendications
précédentes, dans lequel l'épaisseur de ladite seconde
35 couche métallique éventuellement nitrurée est comprise

entre 3 et 15 nm, en particulier est comprise entre 5 et 10 nanomètres.

- 5 5. Article verrier selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'épaisseur de ladite première couche est supérieure à l'épaisseur de ladite seconde couche d'un facteur au moins égal à 1,3, de préférence d'un facteur égal à au moins 1,5.
- 10 6. Article verrier selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la seconde couche métallique est déposée directement sur ladite face dudit substrat.
- 15 7. Article verrier selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite première et ladite seconde couche sont en contact l'une avec l'autre.
- 20 8. Article verrier selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel ladite première et ladite seconde couche sont séparées par au moins une couche de matériau diélectrique.
- 25 9. Article verrier selon l'une des revendications précédentes, dans lequel $1,05 < x < 1,18$.
10. Article verrier selon l'une des revendications précédentes, dans lequel $0,02 < y < 0,08$.
- 30 11. Article verrier selon la revendication précédente, dans lequel le ou les matériaux diélectriques sont choisies parmi le nitrure de Silicium éventuellement dopé par Al, Zr, B, le nitrure d'aluminium, l'oxyde d'étain, un oxyde mixte de zinc ou d'étain $\text{Sn}_y\text{Zn}_z\text{O}_x$, l'oxyde de silicium, l'oxyde de titane, les oxynitrides de silicium SiO_xN_y .
- 35

12. Article verrier selon la revendication précédente, dans lequel la seconde couche est une couche de nickel et de chrome, préférentiellement nitrurée.
- 5 13. Article verrier selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit empilement étant constitué d'une succession desdites première et seconde couches et éventuellement des couches de matériaux diélectriques séparant lesdites première et seconde
10 couches.
14. Article verrier selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'empilement comprend ou est constitué par la succession des couches suivantes, à
15 partir de la surface du substrat verrier:
- au moins ladite seconde couche métallique à base de chrome, de nickel, de titane, de niobium ou d'un mélange d'au moins deux de ces éléments, ladite couche étant éventuellement nitrurée,
 - 20 - éventuellement une ou plusieurs couches inférieures de matériaux diélectriques d'épaisseur, au total, comprise entre 10 et 120 nm,
 - ladite première couche de nitrure de titane TiN_x avec $1,00 < x < 1,20$, ou d'oxynitrure de titane de formule
25 générale TiN_xO_y , dans laquelle $0,01 < y < 0,10$ et dans laquelle $1,00 < x < 1,20$, d'épaisseur comprise entre 10 et 80 nm, de préférence entre 10 et 30 nanomètres, et de préférence encore entre 10 et 25 nanomètres,
 - éventuellement au moins une couche métallique à base
30 de chrome, de nickel, de titane, de niobium ou d'un mélange d'au moins deux de ces éléments, ladite couche étant éventuellement nitrurée,
 - une ou plusieurs couches supérieures de matériaux diélectriques, d'épaisseur physique, au total,
35 comprise entre 10 et 100 nm.

- éventuellement une couche supérieure à base d'un oxyde de titane, d'un oxyde de zirconium ou d'un oxyde de titane et de zirconium.

5 15. Article verrier selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'empilement comprend ou est constitué par la succession des couches suivantes, à partir de la surface du substrat verrier:

- 10 - une couche métallique à base de chrome, de nickel, de titane, de niobium ou d'un mélange d'au moins deux de ces éléments, ladite couche étant éventuellement nitrurée, ladite couche ayant une épaisseur comprise entre 3 et 15 nanomètres, de préférence entre 5 et 10 nanomètres,

- 15 - une couche de nitrure de titane TiN_x avec $1,00 < x < 1,20$, ou d'oxynitrure de titane de formule générale TiN_xO_y , dans laquelle $0,01 < y < 0,10$ et dans laquelle $1,00 < x < 1,20$, d'épaisseur comprise entre 10 et 80 nm, de préférence entre 10 et 30 nanomètres, et de
20 préférence encore entre 10 et 25 nanomètres,

- une couche à base de nitrure de silicium, d'épaisseur comprise entre 20 et 80 nm, de préférence entre 25 et 70 nm,

- 25 - éventuellement une couche supérieure à base d'un oxyde de titane, d'un oxyde de zirconium ou d'un oxyde de titane et de zirconium.

16. Article verrier selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit article est un vitrage
30 ne comprenant qu'un seul substrat verrier, ledit empilement étant disposé sur au moins une face dudit vitrage.

17. Article verrier selon la revendication précédente, dans lequel ledit article a subi un traitement thermique tel qu'une trempe, un bombage ou encore un recuit.
- 5 18. Article verrier selon l'une des revendications 1 à 15, dans lequel ledit article est un vitrage feuilleté constitué par un ensemble d'au moins deux substrats verriers liés entre eux par un feuillet thermoplastique, notamment de polyvinyl butyral (PVB),
- 10 ledit empilement étant disposé de préférence sur au moins une face d'un des substrats verriers tournés vers l'intérieur dudit vitrage feuilleté.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

US 2012/275018 A1 (LU SONGWEI [US] ET AL) 1 novembre 2012 (2012-11-01)

DE 10 2014 114330 A1 (ARDENNE GMBH VON [DE]) 7 avril 2016 (2016-04-07)

US 2017/088461 A1 (TAVARES-CORTÉS JOSÉ LUIS [MX] ET AL) 30 mars 2017 (2017-03-30)

US 5 091 244 A (BIORNARD ERIK J [US]) 25 février 1992 (1992-02-25)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT