



La présente invention concerne un procédé de formation d'un revêtement de métal ou de composé métallique sur une face d'un substrat de verre chaud pendant son déplacement dans une direction donnée (ci-après et dans les revendications suivantes dénommée "aval") à travers un poste de revêtement dans lequel la dite face est mise en contact avec au moins un courant de gouttelettes comprenant une ou des substance(s) à partir de laquelle ou desquelles le revêtement de métal ou de composé métallique est formé sur cette face, ce(s) courant(s) étant dirigé(s) selon une inclinaison vers le bas.

5

10

15

Un tel procédé peut être utilisé pour revêtir des feuilles de verre ou pour revêtir un ruban continu de verre plat fraîchement formé. Le procédé peut être utilisé pour former des revêtements, par exemple des revêtements d'oxydes métalliques, qui modifient la couleur apparente du verre et/ou qui présentent d'autres propriétés requises vis-à-vis du rayonnement incident, par exemple la propriété de réfléchir l'infra-rouge.

20

25

Un problème qui apparaît dans la mise en oeuvre de procédés du type décrit est celui de l'obtention de revêtements de structure homogène et du recouvrement uniforme du substrat. Le brevet britannique 1.516.032 décrit un procédé de ce type dans lequel la formation d'un revêtement homogène est obtenue en déchargeant la matière de revêtement sur le substrat sous forme d'un courant incliné vers le bas vers le substrat, dans la direction de son déplacement de sorte que l'angle d'incidence aigu ou l'angle moyen d'incidence aigu du courant sur le substrat, mesuré dans un plan normal au substrat et parallèle à la direction de son déplacement, n'est pas supérieur à 60°C.

30

Le brevet britannique 1.523.991 décrit un procédé de revêtement du verre de même type, dans lequel, dans le même but de favoriser l'homogénéité et l'uniformité du revêtement, des forces d'aspiration sont exercées dans un conduit d'évacuation disposé de façon à extraire des gaz environnant le courant de gouttelettes à l'écart dudit courant, dans le conduit, substantiellement sans affecter les trajectoires des gouttelettes vers le substrat.

35

Même en respectant les conditions proposées dans ces brevets antérieurs, des défauts apparaissent quelquefois sous et à la surface du revêtement; ces défauts, quoique souvent pas très marqués,

disqualifient néanmoins le produit des niveaux de qualité élevés actuellement demandés. Si les défauts sont à la surface du revêtement, la qualité du produit peut dans certains cas, mais pas dans tous, être améliorée par un traitement de surface ultérieur, mais évidemment de tels traitements supplémentaires augmentent le coût du produit.

Il apparaît que des défauts résiduels subsistant, malgré les remèdes antérieurement proposés, sont au moins en partie imputables au dépôt de substances se formant dans l'ambiance surmontant le substrat ou à l'altération du revêtement pendant sa formation par contact avec un composé précurseur du revêtement qui n'a pas ou n'a pas complètement réagi à l'endroit où le courant de gouttelettes entre en contact avec le substrat chaud. Pour cette raison, des tentatives ont été faites pour réduire l'apparition de tels défauts par contrôle précis des forces d'aspiration responsables de l'extraction de gaz du poste de revêtement. Des améliorations ont également été recherchées en modifiant le nombre et la disposition des conduits d'évacuation. De telles mesures sont utiles, mais ne permettent pas toujours l'obtention des résultats requis.

La présente invention fournit un procédé dans lequel on agit sur l'ambiance surmontant le substrat de manière différente des procédés antérieurs. En tenant compte des différents facteurs qui peuvent influencer la qualité d'un revêtement et qui peuvent être différents d'un procédé à l'autre, selon les circonstances, on ne doit pas s'attendre à ce que le niveau de qualité obtenu soit entièrement satisfaisant dans tous les cas. Mais l'invention fournit un procédé qui peut dans certaines circonstances être plus facile et plus commode à mettre en oeuvre que ceux proposés antérieurement, et/ou qui permet d'obtenir plus facilement et plus sûrement des normes de qualité de revêtement données.

L'invention implique une orientation toute nouvelle par rapport aux procédés antérieurs parce que, en termes généraux, un courant de gaz est établi en direction du courant de gouttelettes et en direction opposée des composantes horizontales principales de mouvement des gouttelettes. Cet écoulement contraire de gaz est adjacent à la face du substrat et des gaz sont extraits du courant de gouttelettes, à un niveau plus élevé.

De ce fait, la présente invention concerne un procédé de formation d'un revêtement de métal ou de composé métallique sur une face d'un substrat de verre chaud pendant son déplacement dans une direction donnée (ci-après dénommée "aval") à travers un poste  
5 de revêtement dans lequel la dite face est mise en contact avec au moins un courant de gouttelettes comprenant une ou des substance(s) à partir de laquelle ou desquelles le revêtement de métal ou de composé métallique est formé sur cette face, ce(s) courant(s) étant dirigé(s) selon une inclinaison vers le bas, caractérisé en ce que le ou chaque courant est incliné vers le bas vers la  
10 dite face en direction amont ou aval, en ce que l'on fait s'écouler un ou plusieurs courant(s) de gaz adjacent(s) au parcours du substrat vers le front du/des courant(s) de gouttelettes (le front étant l'endroit où la trajectoire des gouttelettes est la plus longue), et une force d'aspiration est exercée dans un conduit d'évacuation dont l'entrée est placée de façon à extraire des gaz du front du ou des courant(s) à un niveau plus élevé.

Le(s) courant(s) de gaz, qui s'écoule(nt) vers le front  
20 du/des courant(s) de gouttelettes, s'écoulent horizontalement ou avec une composante horizontale de mouvement dans une direction opposée à la composante horizontale ou la composante horizontale principale du mouvement des gouttelettes; pour cette raison, et pour la commodité de la description qui suit, le(s) dit(s) courant(s) de gaz est/sont  
25 ci-après dénommé(s) "contre-courant(s)".

Dans un procédé selon l'invention, l'écoulement de gaz à l'intérieur de et l'évacuation de gaz de l'ambiance face au(x) courant(s) de gouttelettes sont mieux contrôlés. Le(s) contre-courant(s) peut/peuvent éviter ou réduire l'exposition du substrat de verre ou du revêtement à des substances potentiellement préjudiciables à la qualité du  
30 revêtement et qui peuvent être présentes dans l'ambiance faisant face au(x) courant(s) de gouttelettes. Des courants de vapeur introduits ou produits dans l'ambiance par le(s) courant(s) de gouttelettes et qui s'écoulent ou tendent à s'écouler contre le substrat de verre ou le  
35 revêtement formé sur lui peuvent être guidés par le(s) contre-courant(s) vers la sphère d'influence des forces d'aspiration, induisant un écou-

lement de gaz dans le conduit d'évacuation. Le(s) contre-courant(s), s'il(s) est(sont) distribué(s) suffisamment près du courant de gouttelettes et s'il(s) est(sont) de force appropriée, peut (peuvent) de plus, servir à réduire le risque de dépôt non souhaité de substances qui peuvent précipiter devant le courant de gouttelettes ou être emprisonnées à l'intérieur de celui-ci. Le(s) contre-courant(s), en combinaison avec la force d'aspiration, peut(peuvent) également limiter de façon plus nette la zone dans laquelle le verre ou le revêtement est exposé au flux de gaz environnant écarté du courant de gouttelettes. Un ou plusieurs des effets cités ci-avant peuvent se produire de façon plus ou moins marquée dans un procédé donné, en fonction des conditions de travail, et il est avantageux de contrôler le(s) contre-courant(s), afin de favoriser ces effets autant que possible. La théorie de l'effet du (des) contre-courant(s) indiquée ci-dessus ne se propose cependant pas d'expliquer de façon définitive les avantages de l'invention. L'emploi de contre-courant(s) en conjugaison avec les forces d'aspiration, selon l'invention, que ce soit pour les raisons ci-dessus ou pour d'autres, favorise la formation de revêtements de bonne qualité au point de vue de l'homogénéité de leur structure et de l'uniformité de l'épaisseur.

Il est connu dans la technique de revêtement de substrats de verre par pulvérisation que le(s) courant(s) de gouttelettes doit (doivent) être maintenu(s) aussi stable(s) ou régulier(s) que possible. Il est dès lors nécessaire de contrôler la force du(des) contre-courant(s) de gaz de façon que le(s) courant(s) de gouttelettes ne soi(ent) pas interrompu(s) ou rendu(s) instable(s).

De préférence, on fait s'écouler le(s) contre-courant(s) de gaz substantiellement horizontalement vers le(s) courant(s) de gouttelettes. Cette condition est recommandée comme donnant les meilleurs résultats.

De préférence, le(s) contre-courant(s) est(sont) propulsé(s) à partir d'un ou de plusieurs orifice(s) de distribution espacé(s) du front du(des) courant(s) de gouttelettes de façon que ce(s) contre-courant(s) s'écoule(nt) le long de la surface du verre ou du revêtement au devant du (des) courant(s) de gouttelettes. Une telle localisation du(des) orifice(s) de distribution convient au plus haut point et le(s) contre-courant(s) peut (peuvent) exercer un effet nettoyant au-dessus

de la face du substrat ou le cas échéant du revêtement, selon la direction de déplacement du substrat par rapport à la direction du (des) contre-courant(s).

De préférence, le ou les orifice(s) de distribution est(sont) situé(s) à une hauteur de 0,5 à 5 cm au-dessus du parcours du substrat.

Dans certaines formes de réalisation de l'invention, un seul conduit d'évacuation constitue un étage d'extraction unique face à la trajectoire du(des) courant(s) de gouttelettes. Ceci constitue une disposition très simple et efficace.

L'invention comprend un procédé dans lequel il n'existe qu'un seul conduit d'évacuation qui constitue un étage d'extraction unique, ainsi qu'on l'a décrit ci-dessus et la(les) ouverture(s) d'entrée de gaz du conduit d'évacuation s'étend(ent) substantiellement sur toute la distance verticale située entre une voûte du poste de revêtement et le(s) orifice(s) de distribution à partir duquel ou desquels le(s) contre-courant(s) est(sont) propulsé(s). Dans un tel procédé, il n'y a pas ou très peu de possibilité(s) que des gaz de l'environnement dépassent ce conduit. Le conduit d'évacuation constitue un écran contre un tel écoulement de gaz, et dans ces circonstances, le procédé inclut l'invention qui fait l'objet de la demande de brevet déposée le même jour par la Demanderesse intitulée "procédé de et dispositif destiné à la formation d'un revêtement de métal ou de composé métallique sur une face d'un substrat en verre" et bénéficiant de la priorité de la demande de brevet britannique n° 8.003.358 du 31.01.1980.

En même temps, un débit d'évacuation très régulier peut être obtenu. Avantageusement, la(les) ouverture(s) d'entrée du conduit d'évacuation et le(s) orifice(s) de distribution de contre-courant sont disposés substantiellement à la même distance horizontale de la limite frontale de la ou des zone(s) de rencontre du(des) courant(s) de gouttelettes avec le substrat. Cependant, en variante, le(s) orifice(s) de distribution peuvent être placés plus près de la dite limite, (par exemple à une distance inférieure ou égale à 20 cm) que la(les) ouverture(s) d'entrée du conduit d'évacuation.

Dans certains procédés très satisfaisants dans lesquels il existe un étage d'extraction unique ainsi qu'on l'a décrit plus haut, le(s) orifice(s) de distribution de contre-courant est(sont) situé(s) à une dis-

tance horizontale de 10 cm à 1,5 mètre (de préférence de 20 à 150 cm) de la limite frontale de la ou des zone(s) de rencontre du(des) courant(s) de gouttelettes avec le substrat.

L'invention comprend également des procédés dans lesquels  
5 plusieurs conduits d'évacuation constituent plusieurs étages d'extraction situés à des positions successives le long de la trajectoire d'extraction des gaz du front du(des) courant(s) de gouttelettes. L'emploi d'une pluralité d'étages d'évacuation s'est avéré bénéfique dans certaines installations de revêtement. La capacité d'évacuation des étages  
10 pris individuellement peut être moindre que lorsqu'on utilise un étage d'évacuation unique. De préférence, les hauteurs auxquelles sont situées les ouvertures d'entrée de gaz des conduits d'évacuation au-dessus du parcours du substrat en verre décroissent d'un étage au suivant, en comptant à partir du front du(des) courant(s) de gouttelettes.

Dans certaines formes de réalisation très avantageuses  
15 de l'invention dans lesquelles existe un système à plusieurs étages d'extraction, le(s) orifice(s) de distribution de contre-courant est(sont) adjacent(s) à l' (aux) entrée(s) du conduit d'évacuation du dernier étage d'extraction, à un niveau compris entre cette (les) entrée(s) et le  
20 parcours du substrat en verre. Il est avantageux que le conduit d'évacuation du dernier étage d'extraction forme ou soit associé à un écran qui empêche que des gaz d'évacuation dépassent ce conduit, en faisant également par ce fait usage de l'invention qui fait l'objet de la demande de brevet déposée le même jour par la Demanderesse,  
25 intitulée "Procédé de et dispositif destiné à la formation d'un revêtement de métal ou de composé métallique sur une face d'un substrat en verre" et bénéficiant de la priorité de la demande de brevet britannique n° 8.003.358 du 31.01.1980.

D'une manière générale, il est avantageux que la(les)  
30 entrée(s) du conduit d'évacuation du premier étage d'extraction soi(en)t située(s) à une distance horizontale de 10 à 30 cm de la limite frontale de la (des) zone(s) de rencontre du(des) courant(s) de gouttelettes avec le substrat. Le dernier étage d'extraction peut par exemple être  
jusqu'à 3 mètres ou davantage de la dite limite.

35 Le gaz constituant le(s) contre-courant(s) devrai(en)t être à une température suffisante pour éviter un choc thermique néfaste

sur le verre et pour éviter la création de conditions thermiques inadéquates à la formation d'un revêtement de qualité voulue.

Avantageusement, le(s) contre-courant(s) est(sont) constitué(s) de gaz qui a été extrait d'une source extérieure à l'environnement normal surmontant le substrat et qui a été préchauffé au moins à une température substantiellement égale à la température du verre dans la région où le(s) contre-courant(s) est(sont) distribué(s). Ceci se distingue d'un procédé (également compris dans la portée de l'invention) dans lequel le(s) contre-courant(s) est(sont) constitué(s) de gaz qui est propulsé vers le(s) courant(s) de gouttelettes à partir d'endroits situés en amont ou en aval du poste de revêtement, par un ou plusieurs ventilateurs.

De préférence, le ou chaque courant de gouttelettes est incliné de manière que l'angle compris entre l'axe du courant de gouttelettes et la face du substrat devant être revêtue, soit compris entre 20 et 60° et de préférence entre 25 et 35°. Ceci favorise la formation de revêtements de bonne qualité optique. Pour obtenir les meilleurs résultats, toutes les portions du ou de chaque courant de gouttelettes doivent être incidentes au substrat sous une inclinaison substantielle par rapport à la verticale. Dès lors, dans les formes préférées de réalisation de l'invention, le ou chaque courant de gouttelettes est un courant parallèle ou est un courant dont l'angle de divergence n'est pas supérieur à 30°, par exemple un angle de l'ordre de 20°.

Des expériences montrent que des revêtements uniformes peuvent être réalisés plus facilement si certaines conditions sont observées en ce qui concerne la distance perpendiculaire entre la face du substrat à revêtir et la(les) source(s) du(des) courant(s) de gouttelettes. De préférence, cette distance, mesurée perpendiculairement à la face du substrat, est comprise entre 15 et 35 cm. On a trouvé que ceci constituait la gamme de distance la plus appropriée particulièrement lorsqu'on observe les gammes d'inclinaison et de divergence préférées du (des) courant(s) de gouttelettes, citées plus haut.

La matière de revêtement est pulvérisée de préférence sous forme d'un ou d'une pluralité de courant(s) de gouttelettes qui est(sont) déplacé(s) de façon répétée, soit unidirectionnellement, soit en va-et-vient, transversalement au parcours du substrat. En variante,

la matière peut être pulvérisée sous forme d'un ou de plusieurs courant(s) de gouttelettes dont la zone ou les zones combinée(s) de rencontre avec le substrat s'étend(ent) sur la totalité de la largeur du substrat à revêtir; dans ce cas la(les) source(s) de courant(s) de gouttelettes peut(peuvent) être stationnaire(s).

Que la(les) source(s) de matière pulvérisée soi(en)t stationnaire(s) ou qu'elles soi(en)t déplacée(s) transversalement au substrat ainsi qu'on l'a décrit plus haut, le(s) contre-courant(s) est(sont) propulsé(s) de préférence à partir d'un ou de plusieurs orifice(s) stationnaire(s) s'étendant ou répartis transversalement au parcours du substrat. Cependant, il entre dans le cadre de l'invention d'utiliser un ou plusieurs dispositif(s) de pulvérisation qui est(sont) déplacé(s) de façon répétée (par exemple en va-et-vient) transversalement au substrat et de propulser un contre-courant de gaz vers le front du ou de chaque courant de gouttelettes à partir d'un orifice qui est également déplacé transversalement au substrat et en synchronisation avec le(s) courant(s). Mais ceci nécessite toutefois un dispositif plus compliqué.

Dans certaines formes de réalisation avantageuses de l'invention, le(s) courant(s) de gouttelettes est(sont) déchargé(s) par un ou plusieurs dispositifs de pulvérisation appartenant à une série de dispositifs de pulvérisation disposés en relation espacée sur un circuit fermé qui comporte deux branches parallèles s'étendant transversalement au parcours du substrat et la série de dispositifs de pulvérisation est mise en rotation unidirectionnellement le long de ce circuit de façon que chaque dispositif de pulvérisation traverse le substrat d'abord dans une direction au poste de revêtement, et ensuite dans la direction inverses à un autre poste de revêtement. Dans certains procédés, la matière de revêtement est pulvérisée simultanément à partir des dispositifs de pulvérisation dans les deux postes de revêtements. En se déplaçant d'une branche à l'autre du circuit, l'inclinaison vers le bas vers le substrat de chaque dispositif de pulvérisation change d'une inclinaison vers l'aval et le bas en une inclinaison vers l'amont et le bas, ou vice-versa. De préférence un ou plusieurs contre-courant(s) de gaz est(sont) créé(s) de chaque côté amont et aval du système de pulvérisation (de préférence, à partir d'un ou

plusieurs orifice(s) stationnaire(s)), le(s) contre-courant(s) de chaque côté étant dirigé(s) vers le front du(des) courant(s) de gouttelettes opérant au poste de pulvérisation adjacent. En effet, dans ces circonstances, deux procédés de revêtement selon l'invention sont exécutés simultanément par le même appareillage pour former des revêtements superposés sur le substrat. Avantageusement, des moyens de chauffage, par exemple des dispositifs de chauffage par résistance électrique, sont prévus pour chauffer le substrat en verre à un endroit situé entre les deux postes de revêtement.

10 Dans certains procédés utilisant un système tel qu'on vient de le décrire, différentes matières de revêtement alimentent différents dispositifs de pulvérisation et l'alimentation est contrôlée de façon qu'une matière de revêtement est uniquement pulvérisée par les dispositifs de pulvérisation de cette matière lorsqu'ils se trouvent à l'un  
15 des postes de revêtement et une autre matière de revêtement est uniquement pulvérisée par les dispositifs de pulvérisation de cette matière lorsqu'ils se trouvent à l'autre poste de revêtement. Cette façon de procéder permet de former des revêtements de composition différente superposés les uns aux autres.

20 Dans certains procédés selon l'invention, au ou à un poste de revêtement, du gaz est également propulsé dans une direction opposée à la direction du(des) contre-courant(s), à partir d'un ou de plusieurs endroit(s) situé(s) à l'arrière de la zone, s'étendant transversalement au parcours du substrat, de rencontre du(des) courant(s) de  
25 gouttelettes avec le substrat.

Pour la commodité, l'expression "courant arrière de gaz" sera utilisée ci-après pour décrire un courant de gaz qui est propulsé à partir de l'arrière de la zone de pulvérisation.

La présence d'un ou de plusieurs courant(s) arrière de  
30 gaz offre un ou plusieurs avantage(s) selon l'emplacement et l'énergie de ce(s) courant(s). Des courants arrière de gaz peuvent avoir par exemple un effet utile de nettoyage provoquant l'évacuation des produits de réaction en phase vapeur, de l'ambiance préalablement aux passages successifs du(des) courant(s) de gouttelettes à travers celle-ci. En  
35 variante ou en complément, ces courants arrière de gaz peuvent éviter ou réduire l'exposition du substrat en verre ou du revêtement qui vient

d'être formé sur le substrat à des produits de réaction en phase vapeur, qui peuvent se former au voisinage du(des) courant(s) de gouttelettes ou être entraînés vers le bas derrière lui (eux). Une autre fonction encore qui peut être remplie par un ou plusieurs courant(s) arrière de gaz est le contrôle de la température. Par exemple, des courants arrière de gaz à différentes températures peuvent être maintenus à différentes positions au travers du substrat afin de conditionner le profil de température au travers du substrat préalablement au contact avec les gouttelettes de matière de revêtement. Par exemple, il peut y avoir une rangée de courants arrière de gaz répartis au travers du parcours du substrat et qui ont été préchauffés à différentes températures dans le but de compenser au moins partiellement les gradients transversaux de température qui peuvent autrement apparaître au-travers du substrat au poste de revêtement. De telles méthodes de contrôle de température entrent dans le cadre de la demande de brevet déposée le même jour par la Demanderesse intitulée "Procédé de et dispositif destiné à la formation d'un revêtement de métal ou de composé métallique sur une face d'un substrat en verre" et bénéficiant de la priorité de la demande de brevet britannique n° 8.003.357 du 31.01.1980.

Dans certains procédés selon l'invention, le(s) courant(s) de gouttelettes est(sont) déplacé(s) de façon répétée le long d'un parcours transversal au substrat et un ou plusieurs courant(s) arrière de gaz est(sont) propulsé(s) au travers du dit parcours transversal, hors d'alignement avec le(s) courant(s) de gouttelettes. De tels procédés selon l'invention constituent également une forme de réalisation de l'objet de la demande de brevet déposée le même jour par la Demanderesse intitulée "Procédé de et dispositif destiné à la formation d'un revêtement de métal ou de composé métallique sur une face d'un substrat en verre" et bénéficiant de la priorité de la demande de brevet britannique n° 8.003.382 du 31.01.1980. Dans un tel procédé le(s) courant(s) arrière de gaz peut(peuvent) provoquer le départ de produits de réaction sous forme vapeur qui risquent de s'accumuler dans l'environnement du substrat, à partir du parcours transversal du(des) courant(s) de gouttelettes, de sorte que ces produits ne seront pas captés et entraînés par ce(s) courant(s) lors d'un de ses(leur) passage ultérieur au travers du substrat, mais seront déplacés plus près

de la sphère d'influence des forces d'aspiration dans le conduit d'évacuation.

5 Dans un procédé ainsi qu'on vient de le décrire, la(les) source(s) du(des) courant(s) de gouttelettes peut(peuvent) être déplacée(s) le long d'un circuit fermé et traverser le substrat de façon répétée dans une direction, ou cette (ces) source(s) peut (peuvent) être déplacée(s) en va-et-vient au-travers du substrat, dans quel cas le(s) courant(s) de gouttelettes peut(peuvent) être maintenu(s) de façon continue pendant les mouvements de va-et-vient.

10 Dans certains procédés selon l'invention et incorporant l'invention qui fait l'objet de la demande de brevet déposée le même jour par la Demanderesse intitulée "Procédé de et dispositif destiné à la formation d'un revêtement de métal ou de composé métallique sur un substrat en verre" et bénéficiant de la priorité de la demande de  
15 brevet britannique n° 8.003.382 du 31.01.1980, le(s) courant(s) arrière de gaz est(sont) propulsé(s) à partir d'un ou plusieurs orifice(s) qui est(sont) stationnaire(s) et la propulsion est effectuée de façon intermittente et en déphasage par rapport aux traversées du substrat par le(s) courant(s) de gouttelettes de sorte que le(s) courant(s) arrière  
20 de gaz agit(agissent) en dehors du(des) courant(s) de gouttelettes (et ainsi ne rencontre(nt) pas directement ce(ces) courant(s)). Dans d'autres procédés incorporant les deux inventions, le(s) courant(s) arrière de gaz est(sont) propulsé(s) à partir d'un ou de plusieurs orifice(s) qui est(sont) déplacé(s) au travers du parcours du substrat et  
25 en tandem avec la(les) source(s) du(des) courant(s) de gouttelettes. Dans un tel procédé, à chaque instant du processus de revêtement, le(s) courant(s) arrière de gaz peut(peuvent) refouler des produits de réaction de l'ambiance au voisinage immédiat du(des) courant(s) de gouttelettes. De préférence, pendant chaque déplacement du ou d'un  
30 courant de gouttelettes au-travers du substrat, un tel courant arrière de gaz est propulsé à partir d'un orifice de distribution qui suit la source du courant de gouttelettes dans un déplacement tel que le passage d'un courant de gouttelettes à travers toute région donnée le long du parcours transversal est suivi par l'action du courant arrière  
35 de gaz sur cette région.

L'invention comporte des procédés dans lesquels on fait

s'écouler un ou plusieurs courant(s) arrière de gaz contre le(s) courant(s) de gouttelettes. Un tel procédé incorpore l'invention qui fait l'objet de la demande de brevet déposée le même jour par la Demanderesse intitulée "Procédé de et dispositif destiné à la formation  
5 d'un revêtement de métal ou de composé métallique sur une face d'un substrat en verre" et bénéficiant de la priorité de la demande de brevet britannique n° 8.003.359 du 31.01.1980. Un ou plusieurs courant(s) arrière de gaz agissant de cette façon peut(peuvent) favoriser la formation de revêtements de bonne qualité en évitant ou en réduisant toute  
10 tendance à l'apparition de défauts à l'interface substrat-revêtement ou à la surface du revêtement. Ainsi que l'explique la dite demande de brevet, on pense que ceci est dû à l'action interceptrice de(s) courant(s) arrière de gaz vis-à-vis de produits de réaction qui peuvent se former derrière le(s) courant(s) de gouttelettes par réaction entre  
15 les gouttelettes de matière pulvérisée et l'environnement du courant, et qui peuvent autrement être entraînés vers le bas par le(s) courant(s) de gouttelettes et entrer en contact avec le verre ou avec le revêtement qui vient d'être formé.

Dans le cas où un(des) courant(s) arrière de gaz sont créés  
20 pour le(s) faire s'écouler vers l'arrière du(des) courant(s) de gouttelettes, comme indiqué ci-dessus, la(les) source(s) de courant(s) de gouttelettes peut(peuvent) être stationnaire(s). Par exemple, une pluralité de tels courants peut être répartie transversalement au parcours du substrat et le(s) courant(s) arrière de gaz peut(peuvent) être distribué(s) à partir d'un ou de plusieurs orificé(s) stationnaire(s) s'étendant  
25 ou répartis transversalement au parcours du substrat de sorte que le(s) courant(s) arrière rencontre(nt) les courants de gouttelettes sur toute leur largeur. Cependant, dans des formes de réalisation préférées, la(les) source(s) de courant(s) de gouttelettes est(sont) déplacée(s) de façon répétée transversalement au parcours du substrat,  
30 soit unidirectionnellement soit en mouvement de va-et-vient. Dans un tel cas, le(s) courant(s) arrière de gaz peut(peuvent) être distribué(s) à partir d'un ou de plusieurs orifice(s) qui est(sont) de la même manière déplacé(s) transversalement au parcours du substrat, simultanément au(x) courant(s) de gouttelettes.  
35

Lorsqu'on fait s'écouler un ou des courant(s) arrière de

gaz contre la zone arrière du(des) courant(s) de gouttelettes, il est préférable que le débit du gaz formant ce(s) courant(s) déforme légèrement la section transversale du(des) courant(s) de gouttelettes. Cette déformation légère est une indication que la force du(des) courant(s) est au moins suffisante pour le but à atteindre. Cependant, la force du(des) courant(s) ne doit pas être telle qu'elle interrompt le(s) courant(s) de gouttelettes ou provoque son(leur) instabilité.

Lorsqu'on crée un ou plusieurs courant(s) arrière de gaz pour le(s) faire s'écouler contre la zone arrière du(des) courant(s) de gouttelettes, ce(s) courant(s) arrière de gaz est(sont) de préférence dirigés de façon à agir au bas du(des) courant(s) de gouttelettes, dans une zone adjacente au substrat en verre. Le(s) courant(s) arrière de gaz est(sont) dans ces circonstances plus efficaces pour le but à atteindre. Avantageusement le(s) courant(s) arrière de gaz est(sont) dirigé(s) selon une inclinaison vers le bas et de façon que ce(s) courant(s) soi(en)t défléchi(s) par le substrat en verre vers la partie inférieure du(des) courant(s) de gouttelettes. Cette déviation favorise la répartition de gaz sur la largeur du(des) courant(s) de gouttelettes.

L'invention comprend des procédés dans lesquels le substrat est un ruban continu de verre plat en mouvement, issu d'une installation de formage, par exemple une cuve de flottage ou une machine d'étirage. Dans certaines de ces applications de l'invention, le(s) courant(s) de gouttelettes rencontre(ent) la face supérieure d'un ruban de verre flotté à un endroit où la température du verre est comprise entre 650° et 100°C.

Le procédé selon l'invention peut être utilisé pour former différents revêtements d'oxydes en employant une composition liquide contenant un sel métallique. Des procédés très avantageux selon l'invention comprennent des procédés où les gouttelettes sont des gouttelettes d'une solution de chlorure métallique à partir duquel un revêtement d'oxyde métallique est formé sur la face du substrat. Dans certains de ces procédés, la solution est une solution de chlorure d'étain, par exemple un milieu aqueux ou non contenant du chlorure stannique et un agent dopant, par exemple une substance fournissant des ions d'antimoine, d'arsenic ou de fluor. Le sel métallique peut être employé en conjugaison avec un agent réducteur, par exemple la

phénylhydrazine, la formaldéhyde, des alcools et des agents réducteurs non-carbonés tels que l'hydroxylamine, et l'hydrogène. D'autres sels d'étain peuvent être utilisés à la place de ou en conjugaison avec le chlorure stannique, par exemple l'oxalate stanneux ou le bromure stanneux. Des exemples d'autres revêtements d'oxyde métallique qui peuvent être formés de manière similaire comprennent les oxydes de cadmium, de magnésium et de tungstène. Pour former de tels revêtements, la composition de revêtement peut être préparée de la même façon en formant une solution aqueuse ou organique d'un composé métallique et d'un agent réducteur. Des solutions de nitrates peuvent être utilisées, par exemple de nitrates de fer et d'indium, pour former des revêtements d'oxydes métalliques correspondants. A titre d'autres exemples, l'invention peut être utilisée pour former des revêtements par pyrolyse de composés organométalliques, par exemple des carbonyles et des acétylacétonates métalliques fournis sous forme de gouttelettes à la face du substrat à revêtir. Certains acétates et alcoolates métalliques peuvent également être utilisés, par exemple le dibutyl diacétate d'étain et l'isopropylate de titane. Il entre dans le cadre de l'invention d'appliquer une composition contenant des sels de différents métaux de façon à former un revêtement contenant un mélange d'oxydes de différents métaux.

L'invention comprend un dispositif destiné à former un revêtement de métal ou de composé métallique sur une face d'un substrat de verre chaud, comportant un support de substrat, des moyens de déplacer un substrat dans une direction donnée (dénommée "aval") tandis qu'il est porté par un support, et des moyens de pulvérisation pour décharger au moins un courant de gouttelettes vers le bas, sur le substrat, caractérisé en ce que les moyens de pulvérisation sont construits et disposés de manière à décharger au moins un courant de gouttelettes incliné vers le bas vers le substrat, en direction amont ou aval, en ce que le dispositif comporte des moyens de soufflage pour faire s'écouler un ou plusieurs courant(s) de gaz (dénommé(s) contre-courant(s) adjacent(s) au parcours du substrat du(des) courants de gouttelettes (le front étant l'endroit où la trajectoire des gouttelettes est la plus longue) et en ce qu'il comprend des moyens

d'extraction de gaz comportant au moins un conduit d'évacuation dont l'entrée est placée de façon à extraire des gaz du front du(des) courant(s) à un niveau plus élevé.

Le dispositif selon l'invention peut comporter une ou plusieurs caractéristique(s) complémentaire(s) qui peut(peuvent) être nécessitée(s) par l'emploi d'une ou de plusieurs des différentes caractéristiques facultatives de procédé décrites ci-dessous.

De préférence, les moyens de soufflage comportent un ou plusieurs orifices de distribution de gaz disposé(s) près du parcours du substrat et à un endroit de ce parcours tel que le(s) contre-courant(s) issu(s) de cet(ces) orifice(s) s'écoulent le long de la surface du substrat ou du revêtement qu'il porte. Avantagement, le(s) orifice(s) est(sont) disposé(s) à une hauteur de 0,5 à 5 cm au-dessus du parcours du substrat.

Dans certains dispositifs selon l'invention, les moyens d'extraction comportent un seul conduit d'évacuation qui constitue un étage d'extraction unique face à la(les) trajectoire(s) des gouttelettes déchargée(s) par les moyens de pulvérisation. De préférence, les moyens de pulvérisation et le conduit d'évacuation de gaz sont disposés dans un tunnel au travers duquel s'étend le parcours du substrat et la(les) ouverture(s) d'entrée de gaz du conduit d'évacuation s'étend(ent) substantiellement sur toute la distance verticale située entre la voûte du tunnel et l'(es) orifice(s) de distribution à partir duquel ou desquels le(s) contre-courant(s) est(sont) propulsés. De préférence, la(les) ouverture(s) d'entrée du conduit d'évacuation et le(s) orifice(s) de distribution de contre-courant sont disposés substantiellement dans un plan vertical commun.

Dans un dispositif pourvu d'un étage d'extraction unique ainsi que décrit ci-dessus, le(s) orifice(s) de distribution de contre-courant est(sont) situé(s) à une distance horizontale de 10 cm à 1,5 mètre (de préférence 20 à 150 cm) de la limite frontale de la(des) zone(s) de rencontre du(des) courant(s) de gouttelettes avec le substrat.

L'invention comprend également des dispositifs dans lesquels les moyens d'extraction comportent plusieurs conduits d'évacuation qui constituent plusieurs étages d'extraction situés à des positions successives le long de la trajectoire d'extraction des gaz du

front du(des) courant(s) de gouttelettes. De préférence, les hauteurs auxquelles sont situées les ouvertures d'entrée de gaz des conduits d'évacuation au-dessus du parcours du substrat décroissent d'un étage au suivant, en comptant à partir du front du(des) courant(s) de goutte-  
5 lettres.

Dans certains dispositifs selon l'invention, dans lesquels existe une pluralité d'étages d'extraction, le(s) orifice(s) de distribution de contre-courant(s) est(sont) adjacent(s) au(x) conduit(s) d'évacuation du dernier étage d'extraction, à un niveau compris entre l' (les)  
10 ouverture(s) d'entrée de gaz de ce conduit et le parcours du substrat en verre. De préférence le conduit d'évacuation du dernier étage d'extraction forme ou est associé à un écran qui empêche que des gaz d'évacuation dépassent ce conduit. De préférence, le(s) orifice(s) d'entrée  
15 de gaz du premier étage d'extraction est(sont) à une distance de 10 à 30 cm de la limite frontale de la zone où le(s) courant(s) de gouttelettes rencontre(nt) le substrat.

De préférence les moyens de pulvérisation sont disposés de façon à distribuer le(s) courant(s) de gouttelettes sous un angle tel que l'angle compris entre l'(les) axe(s) du(des) courant(s) de gouttelettes  
20 et le plan du support du substrat est compris entre 20° et 60°. Avantageusement, les moyens de pulvérisation sont conçus pour décharger au moins un courant de gouttelettes qui est un courant parallèle ou dont l'angle de divergence n'est pas supérieur à 30°.

De préférence les moyens de pulvérisation comprennent  
25 des dispositifs de pulvérisation associés à un mécanisme d'entraînement pour le déplacement répété de ces dispositifs transversalement au parcours du substrat.

De préférence, le(s) orifice(s) de distribution de gaz des moyens de soufflage est(sont) fixe(s) et s'étend(ent) ou sont répartis  
30 transversalement au parcours du substrat.

Dans certaines formes très avantageuses de réalisation de l'invention, les moyens de pulvérisation comportent une série de dispositifs de pulvérisation disposés en relation espacée sur un circuit fermé qui comporte deux branches parallèles s'étendant transversale-  
35 ment au parcours du substrat et les moyens d'entraînement comportent un dispositif de rotation unidirectionnelle de cette série de dispositifs

de pulvérisation le long de ce circuit de façon que chaque dispositif de pulvérisation traverse successivement le substrat d'abord dans une direction à un poste de revêtement et ensuite dans la direction inverse à un autre poste de revêtement, à chaque révolution. De préférence, il  
5 existe des moyens de soufflage pour propulser un(des) contre-courant(s) de gaz vers le(les) front(s) du(des) courant(s) de gouttelettes opérant à chacun des postes de revêtement. Le dispositif comprend de préférence des moyens de chauffage du substrat par exemple des moyens de chauffage par résistance électrique qui sont disposés à un endroit situé  
10 entre les deux postes de revêtement.

Dans des formes de réalisation préférées, des dispositifs selon l'invention sont installés pour revêtir un ruban continu de verre plat se déplaçant depuis une installation de formage de verre plat, par exemple une cuve de flottage.

15 Différentes formes de réalisation de l'invention, choisies à titre d'exemple, seront maintenant décrites en se référant aux dessins schématiques annexés comportant les figures 1 à 3 qui sont des sections longitudinales en élévation de trois installations différentes de revêtement de verre.

20 Les parties correspondantes dans les différentes figures sont notées par les mêmes chiffres de référence.

Le dispositif montré à la figure 1 comprend un tunnel 1 au-travers duquel un ruban de verre à revêtir se déplace de façon continue. Le tunnel est limité par une voûte 2 et une sole 3. Le ruban de  
25 verre 4 est transporté le long du tunnel sur un transporteur comportant des rouleaux porteurs du ruban 5, dans la direction de la flèche 6.

Le tunnel 1 peut par exemple être une galerie de recuisson associée à une machine d'étirage de verre du type Libbey-Owens ou associée à une cuve de flottage.

30 A l'intérieur du tunnel et au-dessus du parcours du ruban de verre se situe un poste de revêtement dont les limites sont constituées par des écrans fixes 7 et 8. Une série de pulvérisateurs 9 est montée au-dessus du parcours du ruban de verre. Les pulvérisateurs sont disposés en relation espacée sur un circuit fermé situé dans un caisson 10.  
35 Le circuit comporte deux branches parallèles 11, 12 s'étendant transversalement au parcours du ruban de verre.

La distance verticale entre les pulvérisateurs et le ruban de verre est comprise entre 15 et 35 cm. Les pulvérisateurs sont orientés de manière à distribuer des courants de gouttelettes ayant chacun un angle d'inclinaison moyen de 20 à 60° vis-à-vis du verre, le cône d'ouverture de chaque courant étant de l'ordre de 20°.

Ce dispositif de revêtement comporte deux postes de revêtement, au sens indiqué dans ce texte. A chaque poste de revêtement le ruban de verre est revêtu par les courants de gouttelettes issus des pulvérisateurs qui se trouvent à ce moment sur une branche (11 ou 12) de leur circuit fermé. La direction de l'inclinaison vers le bas de chaque courant de gouttelettes est la direction aval (indiquée par la flèche 6) lorsque le pulvérisateur d'où il est issu se trouve sur la branche 12 et change en direction amont lorsque le pulvérisateur se déplace de cette branche sur la branche 11 du circuit.

A des endroits en amont et en aval de ces postes se trouvent des conduits d'évacuation respectivement 13 et 14. Ces conduits ont des orifices d'entrée qui s'étendent sur la totalité de la largeur du parcours du ruban de verre et qui en direction verticale s'étendent d'un niveau proche du ruban de verre jusqu'au niveau de ou près du sommet du poste de revêtement.

Des conduits de distribution de gaz 15, 16 à partir desquels sont propulsés des contre-courants de gaz sont disposés respectivement en amont et en aval des postes de revêtement. Ces conduits sont pourvus d'orifices de distribution de gaz en forme de fente qui sont situés en dessous des orifices d'entrée des conduits d'évacuation de gaz 13 et 14 et qui s'étendent de la même façon sur la totalité de la largeur du parcours du ruban de verre. Les limites inférieures de ces fentes de distribution se trouvent à 0,5 à 5 cm au-dessus du ruban de verre.

Chacun des conduits de distribution 15, 16 est disposé de façon que son orifice de distribution se trouve à une distance horizontale de 20 à 150 cm de la limite la plus proche de la bande transversale du ruban de verre soumise aux courant(s) de gouttelettes.

Les orifices d'entrée de gaz des conduits d'évacuation 13, 14 sont de préférence situés dans le même plan vertical que les orifices de distribution de gaz des conduits de distribution 15 et 16,

ainsi que le montre le dessin. Cette condition n'est cependant pas essentielle. Les conduits d'évacuation peuvent par exemple être placés de façon que leurs orifices d'entrée de gaz soient plus éloignés (par exemple, de l'ordre de 20 cm) des trajectoires des courants de goutte-  
5 lettes que les orifices de distribution de gaz des conduits de distribution de gaz 15, 16.

Lorsque le dispositif est en fonctionnement, des courants de gaz chauds sont propulsés à partir des conduits de distribution de gaz 15, 16 de façon que ces courants s'écoulent substantiellement ho-  
10 rizontalement, et sont adjacents au ruban de verre, en direction des parcours des courants de gouttelettes transversalement à la chambre de revêtement.

Le volume de gaz chaud débité des conduits 15 et 16 est réglé de façon que les contre-courants obligent des courants de vapeur induits par les courants de gouttelettes dans les postes de revêtement  
15 amont et aval à se dévier vers ou à se maintenir dans une zone où ils sont sous l'influence directe des forces d'aspiration induisant un flux de gaz d'évacuation dans des conduits d'évacuation 13, 14. Ces courants empêchent l'écoulement des dites vapeurs le long du ruban de verre.  
20 Le volume de gaz chaud débité des conduits 15 et 16 est contrôlé de manière à ne pas perturber les courants de gouttelettes. Ceux-ci doivent rester aussi stables que possible.

Les forces d'aspiration dans les conduits d'évacuation 13, 14 sont maintenues au moyen de ventilateurs (non représentés) et  
25 sont, de la même façon, réglés de manière telle que les forces d'extraction nécessaires se propagent en face des courants de gouttelettes sans perturber ces courants.

Le dispositif peut être modifié en installant un élément de chauffage radiant 17 pour réchauffer le verre entre les deux postes de  
30 revêtement. Le chauffage peut, par exemple, être réglé de façon à compenser les pertes calorifiques du verre résultant de l'opération de revêtement au poste de traitement amont et à rétablir la température du substrat à un niveau qui convient à la deuxième opération de revêtement au poste de traitement aval.

35 Les pulvérisateurs 9 peuvent distribuer la même solution aux deux postes de revêtement, ou des solutions différentes peuvent

être pulvérisées aux différents postes, de préférence simultanément. Dans le dernier cas, il convient mieux d'alimenter en une solution seulement certains des pulvérisateurs et d'amener la seconde solution de revêtement seulement aux autres pulvérisateurs. La répartition des solutions de revêtement entre les différents groupes de pulvérisateurs peut être telle que chaque solution est amenée à certains mais pas tous les pulvérisateurs qui à un moment donné se trouvent sur une branche (11 ou 12) du circuit fermé.

Le dispositif tel qu'il est montré dans la figure 1 peut également être utilisé pour revêtir une succession de feuilles de verre pendant leur transfert à travers la chambre de revêtement.

La figure 2 montre une installation similaire à celle de la figure 1, mais dans laquelle des conduits 18, 19 distribuent des courants de gaz chaud vers l'arrière des courants de gouttelettes balayant transversalement le ruban de verre. Les conduits sont pourvus d'orifices de distribution en forme de fente qui sont disposés près du ruban de verre et s'étendent sur la totalité de la largeur du parcours du ruban. Le jet de gaz issu du conduit 18 s'écoule vers l'arrière des courants de gouttelettes distribués par les pulvérisateurs situés sur la branche amont 11 du circuit des pulvérisateurs. Le jet de gaz issu du conduit 19 s'écoule vers l'arrière des gouttelettes distribués par les pulvérisateurs situés sur la branche aval 12.

Les fentes de distribution des conduits 18, 19 sont de préférence situées immédiatement au-dessus du ruban de verre, ainsi que le montre le dessin. Ces jets arrière de gaz ont deux fonctions. D'abord, ils peuvent favoriser l'écoulement de vapeurs résiduelles vers les conduits d'évacuation de gaz 13, 14 à partir des parcours balayés par les courants de gouttelettes. Ensuite ils peuvent empêcher l'entraînement de vapeurs vers le bas et leur contact avec le revêtement, derrière les courants de gouttelettes. Cette fonction est mieux remplie si les conduits sont disposés, ainsi qu'on le représente, de manière à diriger les jets de gaz vers le bas vers le ruban de verre, immédiatement derrière les trajets des courants de gouttelettes, de sorte que le gaz est défléchi par le ruban de verre contre l'arrière des courants de gouttelettes.

Dans certains procédés, le gaz distribué par les conduits

18 et 19 est de température uniforme sur la largeur du ruban. Dans d'autres procédés selon l'invention, des quantités de gaz déchargées en différentes régions au travers du parcours du ruban sont préchauffées à différentes températures. Particulièrement si l'on prévoit de  
5 varier les températures de préchauffage de différentes quantités de gaz, on dispose d'un paramètre de contrôle utile grâce auquel l'épaisseur du(des) revêtement(s) se formant sur le ruban de verre peut être influencée. Par exemple, en distribuant un gaz préchauffé au moyen des conduits 18, 19, vers les portions marginales du ruban de verre  
10 à plus haute température que le gaz distribué par ces conduits vers une région centrale du parcours du ruban, on peut compenser dans une certaine mesure la tendance qu'a la température des portions marginales du ruban de verre d'être quelque peu inférieure à la température de sa région centrale.

15 Dans l'installation montrée à la figure 3, un pulvérisateur unique 9 est associé à un mécanisme d'entraînement (non représenté) qui le fait se déplacer en aller-retour le long d'un parcours transversal au ruban. Le pulvérisateur est placé à une distance de 15 à 35 cm au-dessus du ruban de verre.

20 Un courant de gouttelettes dont le cône est de l'ordre de 20° est déchargé vers le bas vers le ruban de verre en direction aval. L'angle moyen d'inclinaison du courant de gouttelettes sur le ruban de verre est de 20 à 60°.

En aval du parcours transversal du courant de gouttelettes,  
25 sont disposés des conduits d'évacuation 20 et 21 dans lesquels des forces d'aspiration sont exercées pour extraire des vapeurs dans la direction aval, à l'écart du trajet du courant de gouttelettes. L'orifice d'entrée de gaz de chacun de ces conduits fait face au parcours du courant de gouttelettes et s'étend sur la totalité de la largeur du ruban  
30 de verre.

L'orifice d'entrée du conduit 20 est à une distance horizontale de 10 à 30 cm de la limite la plus proche de la bande transversale du ruban atteinte par le courant de gouttelettes. L'orifice d'entrée du conduit 21 est situé à un niveau quelque peu plus bas que celui du conduit 20. Les deux orifices sont placés à une distance de 5 à 20 cm  
35 au-dessus du parcours du ruban de verre.

Un conduit de distribution de gaz 22 est prévu pour distribuer un contre-courant de gaz préchauffé adjacent au ruban de verre et vers le front du courant de gouttelettes. Ce conduit 22 est pourvu d'un orifice de distribution en forme de fente, placé immédiatement en-dessous de l'orifice d'entrée de gaz du conduit d'évacuation 21 et s'étendant de la même manière sur toute la largeur du ruban.

En fonctionnement, le volume de gaz chaud débité par le conduit 22 est ajusté de manière que ce contre-courant de gaz réduit ou évite l'écoulement vers l'aval de vapeurs le long du ruban de verre, en les déviant vers la zone d'action des forces d'aspiration propagées par le conduit d'évacuation 19. L'ajustement est cependant tel que le contre-courant ne perturbe pas la stabilité du courant de gouttelettes pendant ses déplacements transversaux au poste de revêtement.

#### Exemple 1.

Une installation telle que celle montrée à la figure 1 est utilisée pour former un revêtement de  $\text{SnO}_2$  sur des feuilles de verre de 3 mètres de large se déplaçant à la vitesse de 6 mètres/minute.

Le système de pulvérisation comporte 27 pulvérisateurs. Des pulvérisateurs qui sont à un moment donné sur la branche aval 12 du circuit de pulvérisation, six sont actifs.

Ces pulvérisateurs sont alimentés par une solution aqueuse de chlorure d'étain hydraté ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (agent dopant) contenant 375 gr de chlorure d'étain et 55 gr de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  par litre d'eau.

Les pulvérisateurs distribuent la solution sous une pression de quelques  $\text{kg/cm}^2$  à un débit volumique tel qu'il se forme un revêtement de  $\text{SnO}_2$  dopé ayant une épaisseur de 7.500 Å.

Les conditions de fonctionnement suivantes sont observées :

	- vitesse de déplacement des pulvérisateurs	1,5 m/sec.
	- hauteur des pulvérisateurs au-dessus du verre	30 cm
30	- température du verre à son entrée dans l'enceinte de revêtement	600°C approximativement
	- température de préchauffage du contre-courant de gaz distribué par chacun des conduits 15 et 16	égale à la température du verre en-dessous des contre-courants respectifs

- débit volumique d'aspiration de gaz par chacun des conduits d'aspiration 13 et 14 4.000 m<sup>3</sup>/h.
- débit volumique de gaz distribué par chacun des conduits 15 et 16. 3.000 m<sup>3</sup>/h.

5 L'examen des revêtements de SnO<sub>2</sub> formés sur les feuilles de verre les révèle d'épaisseur uniforme et de structure homogène.

Dans une variante de l'exemple ci-dessus, on observe les mêmes conditions excepté que dix-huit des vingt-sept pulvérisateurs sont alimentés de la manière décrite ci-dessus et que les neuf autres pulvérisateurs sont alimentés par une solution de di-isopropoxydiacétylacétonate de titane dans de l'alcool isopropylique, le diacétylacétonate ayant été formé par réaction de tétraisopropylate de titane et d'acétylacétone dans le rapport molaire de 1:2.

Pendant la rotation de la série de pulvérisateurs, deux seulement des neuf pulvérisateurs utilisés pour pulvériser la solution d'acétylacétonate de titane sont actifs à tout moment donné, ceux-ci se trouvant sur la branche amont 11 du circuit de pulvérisation, et quatre seulement des dix-huit pulvérisateurs utilisés pour pulvériser la solution de SnCl<sub>2</sub> dopée sont actifs à tout moment donné, ceux-ci se trouvant sur la branche aval 12 du circuit. De ceci résulte le dépôt sur les feuilles de verre d'une sous-couche de TiO<sub>2</sub> et d'une couche de SnO<sub>2</sub> (dopé). Les débits des solutions sont tels que l'épaisseur de la sous-couche de TiO<sub>2</sub> est 300 Å et l'épaisseur de la couche supérieure de SnO<sub>2</sub> est 7.500 Å.

25 L'examen des revêtements produits montre l'absence de voile interfacial, c'est-à-dire de voile dû à des défauts de structure du revêtement à l'interface verre-revêtement.

#### Exemple 2.

30 Une installation telle que celle montrée à la figure 1 est utilisée pour former un revêtement de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. On utilise, pour ce faire, une solution obtenue par dissolution d'acétylacétonate de cobalt Co (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O dans la diméthylformamide à raison de 140 gr d'acétylacétonate par litre de solvant.

35 Le revêtement est formé sur un ruban de verre flotté ayant une largeur de 2,5 m et se déplaçant à une vitesse de 4,5 m/minute.

La température du verre lors du premier contact avec la solution de revêtement (distribuée par les pulvérisateurs de la branche aval 12 du circuit de pulvérisation) est 580°C.

5 La vitesse de rotation de la série de pulvérisateurs et l'alimentation des pulvérisateurs sont réglées de façon à obtenir un revêtement de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ayant une épaisseur de 920 Å.

10 Les températures de préchauffage des quantités de gaz distribuées par les conduits 15 et 16 pour former les contre-courants de gaz sont ajustées de façon que chacun de ces contre-courants se trouve à la même température que le verre dans la zone correspondante. Chacun de ces conduits délivre du gaz préchauffé sous un débit de 1.500 m<sup>3</sup>/h. Le système d'évacuation est ajusté pour extraire 2.000 m<sup>3</sup>/h. de gaz par chacun des conduits d'évacuation 13 et 14.

15 L'examen du revêtement formé le révèle d'épaisseur uniforme et de structure homogène.

### Exemple 3.

20 Une installation telle que celle montrée à la figure 1 est utilisée pour former une sous-couche de  $\text{SnO}_2$  et une couche supérieure dopée de  $\text{SnO}_2$  sur un ruban de verre issu d'une machine d'étirage de verre du type Libbey-Owens, le ruban ayant une largeur de 3 m et se déplaçant à une vitesse de 1 m/minute. A son entrée dans l'enceinte de revêtement, le verre a une température de 600°C.

25 Pour former la sous-couche au poste de revêtement amont, certains des pulvérisateurs sont alimentés par une solution de dibutyldiacétate d'étain dans de la diméthylformamide ayant une concentration de 5 % en volume. Les autres pulvérisateurs sont alimentés en une solution telle que celle utilisée dans l'exemple 1, pour former la couche supérieure dopée, au poste de revêtement aval.

30 La vitesse de rotation de la série de pulvérisateurs et l'alimentation des pulvérisateurs en solutions sont ajustées de manière à former une sous-couche de  $\text{SnO}_2$  de 60 Å et une couche supérieure de  $\text{SnO}_2$  dopée de 7.500 Å.

35 Chacun des conduits 15, 16 délivre du gaz préchauffé sous un débit de 2.000 m<sup>3</sup>/h., les températures de préchauffage étant telles que les contre-courants sont à la même température que le verre dans les zones correspondantes.

Le système d'évacuation est réglé de façon à extraire 3.000 m<sup>3</sup>/h. de gaz par chacun des conduits d'évacuation 13, 14.

Le revêtement formé sur le ruban de verre à une épaisseur uniforme, des propriétés optiques homogènes et est dépourvu de voile interfacial.

#### Exemple 4.

Une installation telle que celle représentée à la figure 2 est utilisée pour former un revêtement de SnO<sub>2</sub> tel que celui formé dans l'exemple 1.

Les conditions d'utilisation sont similaires à celles de l'exemple 1.

Des jets d'air chauffé à 600°C sont distribués de façon continue par chacun des conduits 18, 19 sous un débit volumique de 750 m<sup>3</sup>/h.

Le revêtement formé montre moins de voile interne que celui obtenu dans l'exemple 1.

#### Exemple 5.

Une installation telle que celle montrée à la figure 3 est utilisée pour former un revêtement de SnO<sub>2</sub> sur du verre à vitre issu d'une machine d'étirage de type Libbey-Owens et ayant une largeur de 3 mètres et se déplaçant à une vitesse de 1 mètre par minute.

Le pulvérisateur est alimenté par une solution aqueuse de chlorure d'étain hydraté et de NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> de même composition que celle utilisée dans l'exemple 1 et les conditions de fonctionnement suivantes sont observées :

- |   |  |                      |
|---|--|----------------------|
| - | Température du verre à l'endroit du contact avec la solution de revêtement | 600°C                |
| - | Vitesse de va-et-vient du pulvérisateur                                    | 9 cycles/min.        |
| - | Pression d'alimentation de la solution de revêtement                       | 4 kg/cm <sup>2</sup> |
| - | Hauteur du pulvérisateur au-dessus du verre                                | 30 cm                |
| - | Angle d'inclinaison du courant de gouttelettes sur le verre                | 30°                  |
| - | Angle du cône de pulvérisation du courant de gouttelettes                  | 20°                  |

- Hauteur du conduit d'évacuation 20 au-dessus du verre 10 cm
- Hauteur du conduit d'évacuation 21 au-dessus du verre 5 cm
- 5 - Débit total d'évacuation de gaz par les conduits 20, 21 6.000 m<sup>3</sup>/h.
- Débit d'alimentation en solution de revêtement 20 l/h.
- Débit d'alimentation en air chaud par le conduit 2.000 m<sup>3</sup>/h.
- 10 - Débit d'alimentation en air chaud par le conduit 22 pour former un contre-courant s'écoulant sub-  
stantiellement parallèlement au verre.

Un revêtement de SnO<sub>2</sub> dopé de 7.500 Å d'épaisseur est formé sur le verre. Le revêtement est d'épaisseur uniforme et présente une structure homogène avec un voile négligeable. Dans un test de comparaison dans lequel les mêmes conditions sont observées mais sans utiliser un contre-courant, on trouve que le revêtement formé présente certains défauts de surface donnant naissance à un voile.

REVENDICATIONS

1. Procédé de formation d'un revêtement de métal ou de composé métallique sur une face d'un substrat de verre chaud pendant son déplacement dans une direction donnée (ci-après et dans les revendications suivantes dénommée "aval") à travers un poste de revêtement dans lequel la dite face est mise en contact avec au moins un courant de gouttelettes comprenant une ou des substance(s) à partir de laquelle ou desquelles le revêtement de métal ou de composé métallique est formé sur cette face, ce(s) courant(s) étant dirigé(s) selon une inclinaison vers le bas, caractérisé en ce que le ou chaque courant est incliné vers le bas vers la dite face en direction amont ou aval, en ce que l'on fait s'écouler un ou plusieurs courant(s) de gaz (dénommé(s) "contre-courant(s)" dans les revendications suivantes) adjacent(s) au parcours du substrat vers le front du(des) courant(s) de gouttelettes (le front étant l'endroit où la trajectoire des gouttelettes est la plus longue), et une force d'aspiration est exercée dans au moins un conduit d'évacuation dont l'entrée est placée de façon à extraire des gaz du front du ou des courant(s) à un niveau plus élevé.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait s'écouler le(s) contre-courant(s) substantiellement horizontalement vers le(s) courant(s) de gouttelettes.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le(s) contre-courant(s) est(sont) propulsé(s) à partir d'un ou de plusieurs orifice(s) de distribution espacé(s) du front du(des) courant(s) de gouttelettes de façon que ce(s) contre-courant(s) s'écoule(nt) le long de la surface du verre ou du revêtement au devant du(des) courant(s) de gouttelettes.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le ou les orifice(s) de distribution est(sont) situé(s) à une hauteur de 0,5 à 5 cm au-dessus du parcours du substrat.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'un seul conduit d'évacuation constitue un étage d'extraction unique face à la trajectoire du(des) courant(s) de gouttelettes.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la(les) ouverture(s) d'entrée de gaz du conduit d'évacuation

s'étend(ent) substantiellement sur toute la distance verticale située entre une voûte du poste de revêtement et le(s) orifice(s) de distribution à partir duquel ou desquels le(s) contre-courant(s) est(sont) propulsé(s)

5 7. Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que la(les) ouverture(s) d'entrée du conduit d'évacuation et le(s) orifice(s) de distribution de contre-courant sont disposés substantiellement à la même distance horizontale de la limite frontale de la ou des zone(s) de rencontre du(des) courant(s) de gouttelettes avec le substrat.

10 8. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que le(s) orifice(s) de distribution de contre-courant est(sont) situé(s) à une distance horizontale de 10 cm à 1,5 mètre (de préférence de 20 à 150 cm) de la limite frontale de la ou des zone(s) de rencontre du(des) courant(s) de gouttelettes avec le substrat.

15 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que plusieurs conduits d'évacuation constituent plusieurs étages d'extraction situés à des positions successives le long de la trajectoire d'extraction des gaz du front du(des) courant(s) de gouttelettes, et en ce que les hauteurs auxquelles sont situées les ouvertures  
20 d'entrée de gaz des conduits d'évacuation au-dessus du parcours du substrat en verre décroissent d'un étage au suivant, en comptant à partir du front du(des) courant(s) de gouttelettes.

25 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le(s) orifice(s) de distribution de contre-courant est(sont) adjacent(s) à l'(aux) entrée(s) du conduit d'évacuation du dernier étage d'extraction, à un niveau compris entre cette(ces) entrée(s) et le parcours du substrat en verre.

30 11. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que le conduit d'évacuation du dernier étage d'extraction forme ou est associé à un écran qui empêche que des gaz d'évacuation dépassent ce conduit.

35 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le(s) contre-courant(s) est(sont) constitué(s) de gaz qui a été extrait d'une source extérieure à l'environnement normal surmontant le substrat et qui a été préchauffé au moins à une température substantiellement égale à la température du verre dans la région où

le(s) contre-courant(s) est(sont) distribué(s).

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le(s) contre-courant(s) est(sont) propulsé(s) à partir d'un ou de plusieurs orifice(s) stationnaire(s) s'étendant ou répartis  
5 transversalement au parcours du substrat.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le(s) courant(s) de gouttelettes est(sont) déchargé(s) par un ou plusieurs dispositif(s) de pulvérisation appartenant à une série de dispositifs de pulvérisation disposés en relation espacée sur  
10 un circuit fermé qui comporte deux branches parallèles s'étendant transversalement au parcours du substrat et en ce que la série de dispositifs de pulvérisation est mise en rotation unidirectionnellement le long du circuit de façon que chaque dispositif de pulvérisation traverse le substrat, d'abord dans une direction au poste de revêtement et ensuite dans  
15 la direction inverse à un autre poste de revêtement et en ce que de la matière de revêtement est pulvérisée simultanément à partir des dispositifs de pulvérisation dans les deux postes de revêtement et un ou plusieurs contre-courant(s) de gaz est(sont) créé(s) de chaque côté. amont et aval du système de pulvérisation, le(s) contre-courant(s) de  
20 chaque côté étant dirigé(s) vers le front du(des) courant(s) de gouttelettes opérant au poste de pulvérisation adjacent.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que des moyens de chauffage sont prévus pour chauffer le substrat en verre à un endroit situé entre les deux postes de revêtement.

25 16. Procédé selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que différents matériaux de revêtement alimentent différents dispositifs de pulvérisation et l'alimentation est contrôlée de façon que une matière de revêtement est uniquement pulvérisée par les dispositifs de pulvérisation de cette matière lorsqu'ils se trouvent à  
30 l'un des postes de revêtement et une autre matière de revêtement est uniquement pulvérisée par les dispositifs de pulvérisation de cette matière lorsqu'ils se trouvent à l'autre poste de revêtement.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que au ou à un poste de revêtement, du gaz est également  
35 propulsé dans une direction opposée à la direction du(des) contre-courant(s), à partir d'un ou de plusieurs endroit(s) situé(s) à l'arrière de

la zone, s'étendant transversalement au parcours du substrat, de rencontre du(des) courant(s) de gouttelettes avec le substrat.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que les gouttelettes sont des gouttelettes d'une solution de chlorure métallique à partir duquel un revêtement d'oxyde métallique est formé sur la face du substrat.

19. Dispositif pour former un revêtement de métal ou de composé métallique sur une face d'un substrat de verre chaud, comportant un support de substrat, des moyens de déplacer un substrat dans une direction donnée (dénommée dans les revendications suivantes "aval") tandis qu'il est porté par un support, et des moyens de pulvérisation pour décharger au moins un courant de gouttelettes vers le bas, sur le substrat, caractérisé en ce que les moyens de pulvérisation sont construits et disposés de manière à décharger au moins un courant de gouttelettes incliné vers le bas vers le substrat, en direction amont ou aval, en ce que le dispositif comporte des moyens de soufflage pour faire s'écouler un ou plusieurs courant(s) de gaz (dans les revendications suivantes dénommé(s) "contre-courant(s)") adjacent(s) au parcours du substrat vers le front du(des) courant(s) de gouttelettes (le front étant l'endroit où la trajectoire des gouttelettes est la plus longue) et en ce qu'il comprend des moyens d'extraction de gaz comportant au moins un conduit d'évacuation dont l'entrée est placée de façon à extraire des gaz du front du(des) courant(s) à un niveau plus élevé.

20. Dispositif selon la revendication 19, caractérisé en ce que les moyens de soufflage comportent un ou plusieurs orifice(s) de distribution de gaz disposé(s) près du parcours du substrat et à un endroit de ce parcours tel que le(s) contre-courant(s) issu(s) de cet(ces) orifice(s) s'écoulent le long de la surface du substrat ou du revêtement qu'il porte.

21. Dispositif selon la revendication 20, caractérisé en ce que le(s) orifice(s) est(sont) disposé(s) à une hauteur de 0,5 à 5 cm au-dessus du parcours du substrat.

22. Dispositif selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisé en ce que les moyens d'extraction comportent un seul conduit d'évacuation qui constitue un étage d'extraction unique face à la(les)

trajectoire(s) des gouttelettes déchargées par les moyens de pulvérisation.

23. Dispositif selon la revendication 22, caractérisé en ce que les moyens de pulvérisation et le conduit d'évacuation de gaz  
5 sont disposés dans un tunnel au travers duquel s'étend le parcours du substrat et la(les) ouverture(s) d'entrée de gaz du conduit d'évacuation s'étend(ent) substantiellement sur toute la distance verticale située entre la voûte du tunnel et le(s) orifice(s) de distribution à partir duquel ou desquels le(s) contre-courant(s) est(sont) propulsés.

10 24. Dispositif selon la revendication 23, caractérisé en ce que la(les) ouverture(s) d'entrée du conduit d'évacuation et le(s) orifice(s) de distribution de contre-courant sont disposés substantiellement dans un plan vertical commun.

15 25. Dispositif selon l'une des revendications 22 à 24, caractérisé en ce que le(s) orifice(s) de distribution de contre-courant est(sont) situé(s) à une distance horizontale de 10 cm à 1,5 mètre (de préférence 20 à 150 cm) de la limite frontale de la (des) zone(s) de rencontre du(des) courant(s) de gouttelettes avec le substrat.

20 26. Dispositif selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisé en ce que les moyens d'extraction comportent plusieurs conduits d'évacuation qui constituent plusieurs étages d'extraction, situés à des positions successives le long de la trajectoire d'extraction des gaz du front du(des) courant(s) de gouttelettes et les hauteurs auxquelles sont situées les ouvertures d'entrée de gaz des conduits d'évacuation  
25 au-dessus du parcours du substrat décroissent d'un étage au suivant, en comptant à partir du front du(des) courant(s) de gouttelettes, et le(s) orifice(s) de distribution de contre-courant est(sont) adjacent(s) au conduit d'évacuation du dernier étage d'extraction, à un niveau compris entre l'(les) ouverture(s) d'entrée de gaz de ce conduit et le parcours  
30 du substrat.

27. Dispositif selon la revendication 26, caractérisé en ce que les moyens de pulvérisation et les conduits d'évacuation sont disposés dans un tunnel au travers duquel s'étend le parcours du substrat et le conduit d'évacuation du dernier étage d'extraction forme ou  
35 est associé à un écran qui empêche que des gaz d'évacuation dépassent ce conduit.

28. Dispositif selon l'une des revendications 19 à 27, caractérisé en ce que les moyens de pulvérisation comprennent des dispositifs de pulvérisation associés à un mécanisme d'entraînement pour le déplacement répété de ces dispositifs transversalement au parcours du substrat et en ce que ces moyens de pulvérisation comportent une série de dispositifs de pulvérisation disposés en relation espacée sur un circuit fermé qui comporte deux branches parallèles s'étendant transversalement au parcours du substrat et les moyens d'entraînement comportent un dispositif de rotation unidirectionnelle de cette série de dispositifs de pulvérisation le long de ce circuit de façon que chaque dispositif de pulvérisation traverse successivement le substrat d'abord dans une direction à un poste de revêtement et ensuite dans la direction inverse à un autre poste de revêtement et caractérisé en outre en ce qu'il comporte des moyens de soufflage pour propulser un(des) contre-courant(s) de gaz vers le(les) front(s) du(des) courant(s) de gouttelettes opérant à chacun des postes de revêtement.

29. Dispositif selon la revendication 28, caractérisé en ce que des moyens de chauffage du substrat sont disposés à un endroit situé entre les deux postes de revêtement.

