

(11) Numéro du brevet d'invention: **88 640**

(12)

BREVET D'INVENTION

(45) Date de délivrance du brevet d'invention: **01.12.1995**

(51) Int. Cl.: **C03C17/34**

(22) Date de dépôt: **19.07.1995**

(54) **Vitrage portant un revêtement pyrolytique.**

(30) Priorité: **25.07.1994 GB 94 14 957.2**

(73) Titulaire: **GLAVERBEL
Chaussée de la Hulpe 166
B-1170 Bruxelles (BE)**

(72) Inventeur: **Legrand Philippe
Chemin de Nivelles 21
B-7060 Soignies (BE)**

**Terneu Robert
rue des Manants 6
B-6230 Thiméon (BE)**

**Vandiest Karel
Notelarenlaan 5
B-1600 Sint-Pieters-Leeuw (BE)**

**Hannotiau Michel
rue de Chantraine 11
B-1370 Piétrain (BE)**

(74) Mandataire: **Freylinger, Ernest T., Armand Schmitt et/ou Pierre Kihn
c/o Office de Brevets Ernest T. Freylinger
321, route d'Arlon
Boîte Postale 48
L-8001 Strassen (LU)**

Brevet N° **886 40**
du 19.07.1995
Titre délivré

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

BL-4671



Monsieur le Ministre de l'Économie
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

- La Société Dite: GLAVERBEL, Chaussée de la Hulpe 166 (2)
B-1170 Bruxelles (Belgique)
- Représentée par: MM. Ernest T. Freylinger, Armand Schmitt
et/ou Pierre KIHN, Office de Brevets ERNEST T. FREYLINGER, (3)
321 route d'Arlon, B.P. 48, L-8001 Strassen/Luxembourg
- dépose(nt) ce dix-neuf juillet mil neuf cent quatre-vingt quinze (4)
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie, à Luxembourg:
1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:
"Vitrage portant un revêtement pyrolytique" (5)
2. la description en langue française de l'invention en trois exemplaires;
3. / planches de dessin, en trois exemplaires;
4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 21.06.1995 ;
5. la délégation de pouvoir, datée de Bruxelles le 06.07.1995 ;
6. le document d'ayant cause (autorisation) du / ;
- déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): (6)
Philippe LEGRAND, Chemin de Nivelles 21, B-7060 Soignies (BE)
Robert TERNEU, Rue des Manants 6, B-6230 Thiméon (BE)
Karel VANDIEST, Notelarenlaan 5, B-1600 Sint-Pieters-Leeuw (BE)
Michel HANNOTIAU, Rue de Chantraine 11, B-1370 Piétrain (BE)
- revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (7)
brevet d'invention déposée(s) en (8) Grande-Bretagne
le (9) 25 juillet 1994
sous le N° (10) 94 14 957.2
au nom de (11) du déposant
- élit(élisent) domicile pour lui(eux) et, si désigné, pour son(leur) mandataire, à Luxembourg
321 route d'Arlon, B.P. 48, L-8001 Strassen/Luxembourg (12)
- solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmen-
tionnées, avec ajournement de la délivrance et de la publication à / mois. (13)
- Le(s) déposant(s) / mandataire(s): O (14)

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: 19 juillet 1995

à 15.00 heures

Pr. le Ministre de l'Économie,
p.d.

Le chef du service de la propriété intellectuelle,



A 68089

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE LA PROCÉDURE NATIONALE
(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal" à la demande de brevet principal No. du "ou" Demande d'engagement de la procédure nationale
de délivrance d'un brevet luxembourgeois sur le fondement de la demande internationale déposée le (No.) et publiée le (No.) (2) inscrire les noms, prénoms, profession,
adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3)
inscrire les noms, prénoms, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle ou avocat, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par (voir désigna-
tion séparée (suivra))", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signera un document
de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT)
(8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10)
numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile réel ou élu
du demandeur à Luxembourg - (13) 2, 3, 4 ou 8 mois - (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé

203C 17/34

de la demande de brevet / du modèle d'utilité

En Grande-Bretagne

Du 25 juillet 1994

No 94 14 957.2

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de : GLAVERBEL
Chaussée de la Hulpe, 166
B-1170 BRUXELLES (BE)

pour : "Vitrage portant un revêtement pyrolytique"

Vitrage portant un revêtement pyrolytique

La présente invention se rapporte à des vitrages de protection solaire transparents. En particulier, l'invention se rapporte à un vitrage portant un revêtement pyrolytique comprenant un substrat, une sous-couche comprenant un nitrure et une couche transparente supérieure exposée adjacente à la dite sous-couche comprenant un oxyde métallique.

La pyrolyse a en général l'avantage de produire un revêtement dur, qui ne nécessite pas de couche protectrice. Les revêtements formés par pyrolyse ont des propriétés durables de résistance à l'abrasion et à la corrosion. On croit que ceci est dû en particulier au fait que le procédé comprend le dépôt de matière formatrice de revêtement sur un substrat qui est chaud. La pyrolyse est également en général meilleur marché que d'autres procédés de revêtement tels que la pulvérisation cathodique, particulièrement en ce qui concerne l'investissement de l'installation. Le dépôt de revêtement par d'autres procédés, par exemple par pulvérisation cathodique, conduit à des produits présentant des propriétés très différentes, en particulier une résistance moindre à l'abrasion et parfois un indice de réfraction différent.

Des vitrages réfléchissants transparents de protection solaire sont devenus un produit utile pour les architectes pour les façades extérieures de bâtiments. De tels vitrages présentent des qualités esthétiques de réflexion de l'environnement immédiat et, étant disponibles en plusieurs teintes, ils fournissent une opportunité de conception. De tels vitrages présentent également des avantages techniques en procurant aux occupants d'un bâtiment une protection contre le rayonnement solaire par réflexion et/ou absorption en éliminant les effets gênants d'un ensoleillement intense, ce qui donne une protection efficace contre l'éblouissement, améliore le confort visuel et réduit la fatigue oculaire. Il existe plusieurs documents qui décrivent des vitrages possédant un revêtement fournissant une protection contre le rayonnement solaire. Ainsi, le brevet EP A 239280 (Gordon) décrit des feuilles de verre transparentes comprenant une couche de nitrure de titane d'au moins 30 nm d'épaisseur en tant que couche principale de protection solaire pour réduire la transmission dans l'infrarouge proche et par-dessus, une couche d'oxyde d'étain de environ 30 à 80 nm

d'épaisseur. L'oxyde d'étain sert à protéger le nitrure de titane de l'oxydation et augmente la résistance à l'abrasion.

Il est connu que le changement des épaisseurs relatives des couches du revêtement provoque des changements des propriétés optiques. Ainsi, pour optimiser les propriétés optiques, il est souhaitable d'utiliser des épaisseurs relatives particulières des couches du revêtement. Cependant on s'attend généralement à ce que, pour un choix donné de matières de revêtement, des changements d'épaisseur des couches provoquent des changements de la longueur d'onde dominante (c'est-à-dire la couleur) de la lumière réfléchie. Par exemple, dans un vitrage solaire comprenant une première couche de nitrure de titane et une couche d'oxydes de fer, de cobalt et de chrome, on observe une variation de la couleur de la lumière réfléchie lorsqu'on modifie l'épaisseur de la couche d'oxyde. Dès lors, les mesures des propriétés d'échantillons de tels vitrages portant des revêtements formés par dépôt chimique en phase vapeur sur du verre de 4 mm sont reprises dans le tableau 1 suivant.

TABLEAU 1

Echantillon	A	B
Nitrure	TiN	TiN
Epaisseur (nm)	45	45
Oxyde	s	s
Epaisseur	32.5	45
T_L (%)	14	12
FS (%) ¹	26	26
R_L (%) ¹	28	24
T_L/FS ¹	0.53	0.45
Couleur réfléchie par la face revêtue	gris	bleu
Pureté (%)	5	15

Notes ¹ = mesuré depuis la face non revêtue.

s = mélange d'oxydes de fer, de cobalt et de chrome dans les proportions pondérales de 26-61-13.

Un des objets de la présente invention est de fournir des vitrages portant un revêtement pyrolytique dans lesquels la couleur réfléchie reste substantiellement constante lorsqu'on modifie les épaisseurs relatives des couches du revêtement pour optimiser les propriétés optiques.

On a découvert de manière surprenante que ceci peut être obtenu pour des matières de revêtement spécifiques appliquées en une épaisseur totale spécifique.

Dans un premier aspect, la présente invention fournit un vitrage portant un revêtement pyrolytique comprenant un substrat, une sous-couche comprenant un nitrure choisi parmi les nitrures de titane, de zirconium, de niobium et les mélanges de deux ou de plusieurs de ceux-ci et une couche
 5 transparente supérieure exposée comprenant un oxyde adjacente à la dite sous-couche, caractérisé en ce que l'épaisseur géométrique totale de la sous-couche et de la couche supérieure est comprise entre 20 nm et 55 nm.

Le substrat est de préférence sous la forme d'un ruban de matière vitreuse, telle que du verre ou une autre matière rigide transparente. Etant donné
 10 la proportion du rayonnement solaire incident qui est absorbé par le vitrage, spécialement dans des environnements où le vitrage est exposé à un rayonnement solaire intense et/ou de longue durée, il y a un effet d'échauffement du vitrage qui peut nécessiter de soumettre le substrat en verre à un traitement de trempe ultérieur. Cependant, la durabilité du revêtement permet de monter le
 15 vitrage avec sa face revêtue tournée vers l'extérieur, ce qui réduit l'effet d'échauffement.

De préférence, le substrat est constitué de verre clair, quoique l'invention s'étend à l'utilisation de verre coloré en tant que substrat.

De préférence, l'épaisseur géométrique de la sous-couche est
 20 comprise entre 10 et 50 nm. Cette gamme d'épaisseur est particulièrement appropriée pour la fabrication industrielle, et permet d'obtenir un effet anti-solaire efficace tout en maintenant un niveau suffisant de transmission lumineuse du vitrage.

De préférence, l'épaisseur géométrique de la couche supérieure est
 25 comprise entre 9 et 35 nm, de préférence entre 15 et 35 nm. L'indice de réfraction de la couche supérieure est de préférence compris entre 1.8 et 2.7. La matière de la couche supérieure transparente comprend des matières qui ont un "indice de réfraction" $n(\lambda)$ qui est supérieur à, de préférence substantiellement supérieur à, la valeur de l'"indice d'absorption spectrale" $k(\lambda)$ sur la totalité du
 30 spectre visible (380 à 780 nm). On peut trouver des définitions de l'indice de réfraction et de l'indice d'absorption spectrale dans le Vocabulaire International de l'Eclairage, publié par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), 1987, page 127, 138 et 139. En particulier nous avons trouvé qu'il est avantageux de choisir une matière pour laquelle l'indice de réfraction $n(\lambda)$ est supérieur à 10 fois
 35 l'indice d'absorption spectrale $k(\lambda)$ sur toute la gamme de longueur d'onde comprise entre 380 et 780 nm. La couche supérieure est de préférence une couche d'oxyde. La matière transparente de la couche supérieure peut être choisie indépendamment parmi les oxydes d'aluminium, de bismuth, de

magnesium, de niobium, de silicium (SiO_x and SiO_2), d'étain, de titane (rutile et anatase), de zinc et les mélanges de deux ou plusieurs de ceux-ci. Le tableau suivant reprend l'indice de réfraction $n(\lambda)$ et l'indice d'absorption spectrale $k(\lambda)$ de plusieurs matières transparentes appropriées dans la gamme de 380 à 780 nm.

5 TABLEAU 2

	Matière	$n(\lambda)$	$k(\lambda)$
	MgO	1.77 - 1.73	0*
	TiO_2^r	2.9 - 2.3	0*
	Bi_2O_3	2.92 - 2.48	0.1 - 0*
10	TiO_2^a	2.64 - 2.31	0*
	ZnO	2.3 - 2.02	0.08 - 0.001
	SnO_2	1.94 - 1.85	0*
	Al_2O_3	1.79 - 1.76	0*
	SiO_2	1.47 - 1.45	0*
15	ZrO_2	2.1	0*
	SiO_x	1.7	0*

Notes: r = forme rutile

a = forme anatase

 0* signifie moins de 10^{-3}

20 On préfère particulièrement que la matière de la couche transparente soit constituée d'oxyde de titane et/ou d'oxyde stannique. La couche transparente est une couche externe, et pour cette raison l'oxyde stannique est avantageux si une résistance plus élevée à l'abrasion est requise, comme c'est le cas pour un vitrage qui est disposé avec sa face revêtue à l'extérieur.

25 Dans des formes préférées de la réalisation de l'invention, le nitrure de la sous-couche comprend du nitrure de titane et l'oxyde de la couche supérieure comprend de l'oxyde d'étain.

30 Il faut noter que dans des couches d'oxyde ou de nitrure, il n'est pas essentiel que le métal et l'oxygène ou l'azote soient présents en proportions stoechiométriques.

35 Du point de vue technique, on souhaite que le vitrage ne laisse pas passer une trop grande proportion du rayonnement solaire incident total afin que l'intérieur du bâtiment ne devienne pas surchauffé par temps ensoleillé. La transmission du rayonnement solaire incident total peut être exprimée en termes de "facteur solaire". Comme on l'utilise dans la présente description, le terme "facteur solaire" signifie la somme de l'énergie totale transmise directement et de l'énergie qui est absorbée et re-rayonnée par la face éloignée de la source énergétique, en tant que proportion de l'énergie rayonnée totale atteignant le

vitrage revêtu. Les vitrages selon l'invention ont un facteur solaire (FS) inférieur à 70%, de préférence inférieur à 60%.

Il est également souhaité que le vitrage transmette une proportion raisonnable de lumière visible afin de permettre l'éclairage naturel de l'intérieur du bâtiment et afin de permettre à ses occupants de voir à l'extérieur. La transmission de lumière visible peut être exprimée en termes de "facteur de transmission" comme une proportion de la lumière incidente atteignant le substrat revêtu. Il est dès lors souhaitable d'augmenter la sélectivité du revêtement, c'est-à-dire d'augmenter le rapport du facteur de transmission sur le facteur solaire. De préférence, le facteur de transmission lumineuse (T_L) du vitrage selon l'invention est compris entre 30% et 65%.

De préférence, le vitrage a une transmission moyenne de l'ultra-violet (T_{UV}), sur le spectre ultra-violet (280 nm à 380 nm), inférieure ou égale à 45%, de préférence inférieure ou égale à 20%, ce qui peut être avantageux en réduisant l'endommagement de matières sensibles à la lumière à l'intérieur du bâtiment.

De préférence la composition et l'épaisseur de la sous-couche et de la couche supérieure sont telles que la longueur d'onde dominante réfléchie par la face non revêtue du vitrage dans le spectre visible se situe entre 470 et 490 nm (bleu). Du point de vue esthétique, on préfère que les vitrages présentent une couleur bleue en réflexion. Lorsque des bâtiments présentent une surface vitrée relativement importante et lorsqu'il s'agit de bâtiments élevés, une couleur réfléchie bleue donne à l'observateur un aspect plus discret. Dans d'autres formes de réalisation, les vitrages présentent une teinte neutre.

La réflexion de la lumière visible (R_L) par la face non revêtue est de préférence comprise entre 10% et 30%. De préférence, la pureté de couleur réfléchie par la dite face non revêtue est supérieure à 5%, de préférence au moins 8%, ou mieux encore au moins 15%, comme par exemple entre 19% et 22%. La pureté d'une couleur est définie selon une échelle linéaire où une source définie de lumière blanche a une pureté de zéro et la couleur pure a une pureté de 100%. Par le terme "pureté de couleur" tel qu'on l'utilise ici, on entend la pureté d'excitation moyenne mesurée avec l'illuminant C tel que défini par le Vocabulaire International de l'Eclairage, publié par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), 1987, pages 87 et 89.

La couche supérieure peut être choisie de manière à augmenter la pureté de couleur réfléchie par la face non revêtue du vitrage, par comparaison avec un vitrage similaire qui n'est pas pourvu de la couche supérieure d'oxyde. Ainsi, par exemple, un vitrage pourvu d'un revêtement de 40 nm d'épaisseur de

nitride de titane a une couleur gris-bleu (pureté =5%) en réflexion depuis la face non revêtue, tandis que, si on applique une couche supérieure de 10 nm d'épaisseur d'oxyde d'étain, le vitrage prend un aspect bleu depuis la face non revêtue et la pureté de couleur augmente à 8%. Dans le cas d'une couche de TiN
 5 de 20 nm d'épaisseur, une couche supérieure de SnO₂ de 20 nm augmente la pureté de couleur de 15% à 21%.

Dans une forme de réalisation de l'invention, il n'y a pas d'autres couches. Donc, la première couche est déposée directement sur le substrat. Cependant, dans une forme de réalisation alternative de l'invention, le vitrage
 10 peut comprendre une couche supplémentaire disposée entre la dite sous-couche et le dit substrat. En particulier, afin de réduire l'interaction entre les réactifs et le substrat pendant la formation de la couche de nitride, on peut appliquer une couche d'oxyde de silicium, ainsi qu'on le décrit dans les brevets britanniques GB 2234264 et GB 2247691 (Glaverbel). L'épaisseur géométrique de la dite couche
 15 supplémentaire peut être comprise entre 50 et 100 nm.

Dans un second aspect, la présente invention fournit un procédé de formation d'un vitrage revêtu comportant les étapes de:
 (i) formation sur un substrat d'une sous-couche par pyrolyse, la dite sous-couche comprenant un nitride choisi parmi les nitrures de titane, zirconium, niobium, et
 20 des mélanges de deux ou de plusieurs de ceux-ci; et
 (ii) formation par pyrolyse d'une couche transparente supérieure exposée adjacente à la dite sous-couche, la dite couche supérieure comprenant un oxyde; caractérisé en ce que le revêtement constitué de la dite sous-couche et de la dite couche supérieure est tel que son épaisseur géométrique totale est compris entre
 25 20 nm et 55 nm.

Les vitrages selon l'invention peuvent être installés en tant que vitrages simples ou en tant que vitrages multiples. La face revêtue du vitrage peut être la surface interne de la feuille externe du vitrage. De cette manière, la face revêtue n'est pas exposée aux conditions atmosphériques ambiantes qui
 30 pourraient dans d'autres cas réduire sa durée de vie par souillure, endommagement physique et/ou oxydation. Les revêtements produits par pyrolyse ont généralement une résistance mécanique supérieure à des revêtements produits par d'autres procédés et ils peuvent être exposés à l'atmosphère. Les vitrages selon l'invention peuvent être utilement utilisés dans
 35 des structures feuilletées, par exemple où la surface revêtue constitue la face interne du feuillet extérieur.

Les vitrages selon l'invention peuvent être fabriqués de la manière suivante. Chaque étape de revêtement pyrolytique peut être exécutée à une température comprise entre 550°C et 750°C.

Les revêtements peuvent être formés sur une feuille de verre qui se déplace dans un tunnel ou sur un ruban de verre pendant sa formation, tandis qu'il est chaud. Les revêtements peuvent être formés à l'intérieur de la galerie qui suit l'équipement de formation du ruban de verre ou à l'intérieur de la cuve de flottage sur la face supérieure du ruban de verre pendant que celui-ci flotte sur un bain d'étain fondu.

Les couches du revêtement sont de préférence appliquées sur le substrat par dépôt chimique en phase vapeur. Le dépôt chimique en phase vapeur est particulièrement préféré parce qu'il tend à produire des revêtements d'épaisseur et de composition régulières, l'uniformité du produit étant particulièrement importante lorsque les vitrages doivent être utilisés sur des surfaces importantes. Avec l'utilisation de matières réactives liquides, on ne peut pas agir sur le processus de vaporisation. En outre, le dépôt chimique en phase vapeur est plus économique au point de vue de l'utilisation des matières premières, ce qui conduit à un moindre gaspillage.

Pour former chaque revêtement, le substrat est mis en contact, dans une chambre de revêtement, avec un milieu gazeux comprenant une ou plusieurs substance(s) en phase gazeuse. La chambre de revêtement est alimentée en gaz réactif par un ou plusieurs ajutage(s), dont la longueur est au moins égale à la largeur à revêtir. En fonction du type de revêtement à former et de la réactivité des substances utilisées, si plusieurs substances doivent être employées, celles-ci sont distribuées soit sous forme d'un mélange dans un ajutage d'éjection unique dans la chambre de revêtement, soit séparément dans plusieurs ajutages d'éjection.

Des procédés et des dispositifs de formation d'un tel revêtement sont décrits par exemple dans le brevet français n° 2348166 (BFG Glassgroup) ou dans la demande de brevet français n° 2648453 A1 (Glaverbel). Ces procédés et dispositifs conduisent à la formation de revêtements particulièrement résistants qui présentent des propriétés optiques avantageuses.

Pour former des revêtements d'oxyde d'étain SnO_2 ou de dioxyde de titane TiO_2 , on utilise deux ajutages successifs. Le réactif portant le métal (Sn ou Ti), acheminé vers un premier ajutage, est un tétrachlorure, liquide à la température ambiante, vaporisé dans un courant de gaz porteur anhydre à température élevée. La vaporisation est favorisée par l'atomisation de ces réactifs dans le gaz porteur. Pour produire de l'oxyde, les molécules de tétrachlorure sont

prises en présence de vapeur d'eau acheminée par le second ajutage. La vapeur d'eau est surchauffée et est ensuite injectée dans un gaz porteur. Du SnO_2 peut par exemple être formé en utilisant les proportions de SnCl_4 et H_2O données par le brevet britannique GB 2026454 (Glaverbel).

5 Si on le désire un dopant tel que HF peut être ajouté à la vapeur d'eau pour former un revêtement conducteur d'oxyde d'étain.

Des revêtements d'oxyde de silicium SiO_2 ou SiO_x peuvent être formés à partir de silane SiH_4 et d'oxygène suivant les descriptions des brevets britanniques GB 2234264 et GB 2247691, cités ci-dessus.

10 L'invention sera maintenant décrite plus en détail, en se référant aux exemples non limitatifs suivants.

EXEMPLE 1

Un substrat consistant en une feuille de verre clair sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur est revêtu par pyrolyse de la manière suivante. On utilise un
15 dispositif comprenant deux ajutages successifs. Un réactif comprenant TiCl_4 , vaporisé dans un courant d'azote gazeux anhydre à environ 600°C est acheminé au premier ajutage. La vaporisation est favorisée par l'atomisation de ces réactifs dans le gaz porteur. Du gaz ammoniac est acheminé au second ajutage. L'ammoniac est chauffé à environ 600°C et est également injecté dans un gaz
20 porteur, qui est de l'air chauffé à environ 600°C . Le débit gazeux (gaz porteur + réactif) de chaque ajutage est $1 \text{ m}^3/\text{cm}$ de largeur de substrat/heure, à la température de travail.

On poursuit le processus de dépôt jusqu'à ce que l'épaisseur géométrique de la couche formée sur le substrat soit 11 nm. Le substrat est
25 ensuite soumis à un second dépôt de couche. Un réactif consistant en oxyde stannique, vaporisé dans un courant d'azote gazeux anhydre à environ 600°C est amené au premier ajutage. De la vapeur d'eau est amenée au second ajutage. La vapeur d'eau est surchauffée à environ 600°C et est également injectée dans un gaz porteur, qui est de l'air chauffé à environ 600°C . Le débit gazeux (gaz porteur
30 + réactif) de chaque ajutage est $1 \text{ m}^3/\text{cm}$ de largeur de substrat/heure, à la température de travail.

On poursuit le second processus de dépôt jusqu'à ce que l'épaisseur géométrique du revêtement d'oxyde d'étain formé sur le substrat, superposé à la couche du nitrure de titane, soit 30 nm.

35 En variante de l'exemple 1 on forme sur le substrat une couche d'oxyde de silicium avant la formation de la couche de TiN . Ceci permet de réduire l'interaction entre TiCl_4 et le substrat. Le verre est revêtu dans un poste de revêtement disposé à un endroit le long de la chambre de flottage où le verre est

à une température d'environ 700°C. La conduite d'alimentation est alimentée en azote et on y introduit du silane sous une pression partielle de 0.25%, et de l'oxygène sous une pression partielle de 0.5%. La couche formée est constituée de dioxyde de silicium d'une épaisseur de 70 nm environ.

- 5 Le vitrage décrit ci-dessus a une couleur bleue intense en réflexion depuis sa face non revêtue. Différentes propriétés du vitrage sont mesurées et les résultats sont présentés dans le tableau 3 ci-dessous.

EXEMPLES 2 A 7

- 10 On prépare d'autres échantillons au moyen d'un procédé similaire à celui décrit dans l'exemple 1. Des détails des revêtements et des propriétés des vitrages ainsi formés sont repris dans le tableau 3 ci-dessous.

TABLEAU 3

EXEMPLE	1	2	3	4	5	6	7
Nitride	TiN	TiN	TiN	TiN	TiN	TiN	TiN
15 Epaisseur (nm)	11	15	20	25	31	40	31
Tolérance (\pm %)	15	6	12	8	10	4	4
Oxyde	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	TiO ₂ ^a
Epaisseur	30	27.5	20	17.5	10	10	10
Tolérance (\pm %)	7	3	12	9	15	16	15
20 T _L (%)	52	45	37	31	25	19	25
FS (%) ¹	55	49	42	38	34	29	34
R _L (%) ¹	15	17	17	20	21	25	21
T _L /FS ¹	0.96	0.93	0.86	0.81	0.73	0.65	0.73
T _{UV} (%)	39.5		24.8	19.8		9.9	
25 Couleur réfléchie	<----- neutre du côté revêtu / bleu du côté non revêtu ----->						
Pureté (%) ²	22	22	21	19	15	8	15

^a = forme anatase

¹ = mesuré du côté non revêtu

- 30 ² "pureté" signifie la pureté de la couleur mesurée en réflexion sur la face non revêtue.

Les tolérances reprises au tableau 3 ci-dessus sont les variations de l'épaisseur des couches qui sont possibles sans avoir un effet perceptible sur les propriétés du produit fini.

- 35 Les exemples 1 à 6 qui précèdent démontrent que, pour une épaisseur totale de revêtement substantiellement constante, des changements des propriétés optiques peuvent être obtenus par des variations des épaisseurs relatives des couches de nitride et d'oxyde tandis que la couleur réfléchie reste

substantiellement constante. L'exemple 7 montre les propriétés que l'on peut obtenir lorsque l'oxyde d'étain des exemples 1 à 6 est remplacé par de l'anatase. On peut obtenir des résultats similaires si le nitrure de titane est remplacé par du nitrure de zirconium ou du nitrure de niobium.

5 EXEMPLE 8

Dans un autre exemple, on fabrique un vitrage solaire ayant un aspect neutre. Les couches de revêtement sont les mêmes que dans l'exemple 1, mais le vitrage est vu depuis sa face revêtue au lieu d'être vue depuis sa face non revêtue. Les propriétés mesurées sont :

10	T_L	52%
	FS	53%
	R_L	14%
	T_L/FS	0.98
	T_{UV}	39.5%

15 La longueur d'onde dominante en réflexion depuis la face revêtue est 491 nm, avec une pureté de 3.9% (aspect neutre).

REVENDEICATIONS

1. Vitrage portant un revêtement pyrolytique comprenant un substrat, une sous-couche comprenant un nitrure choisi parmi les nitrures de titane, de zirconium, de niobium et les mélanges de deux ou de plusieurs de ceux-ci et une couche transparente supérieure exposée comprenant un oxyde
5 adjacente à la dite sous-couche, caractérisé en ce que l'épaisseur géométrique totale de la sous-couche et de la couche supérieure est comprise entre 20 nm et 55 nm.

2. Vitrage selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'épaisseur géométrique de la sous-couche est comprise entre 10 nm et 50 nm.

10 3. Vitrage selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'épaisseur géométrique de la couche supérieure est comprise entre 9 nm et 35 nm, de préférence entre 15 et 35 nm.

4. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'indice de réfraction de la couche supérieure est compris entre 1.8 et 2.7.

15 5. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'oxyde de la couche supérieure est choisi parmi les oxydes d'aluminium, de silicium, de magnésium, d'étain, de zinc, de zirconium, de titane, de bismuth, de niobium, et les mélanges de deux ou de plusieurs de ceux-ci.

20 6. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la couche supérieure est choisie de manière à procurer une augmentation de la pureté de couleur réfléchie par la face non revêtue du vitrage.

7. Vitrage selon la revendication 6, caractérisé en ce que le nitrure de la sous-couche comprend du nitrure de titane et l'oxyde de la couche supérieure comprend de l'oxyde d'étain.

25 8. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la composition et l'épaisseur de la sous-couche et de la couche supérieure sont telles que la longueur d'onde dominante réfléchie par la face non revêtue du vitrage dans le spectre visible se situe entre 470 et 490 nm.

30 9. Vitrage selon la revendication 8, caractérisé en ce que la pureté de couleur réfléchie par la face non revêtue du vitrage est supérieure à 5%.

10. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend une couche supplémentaire disposée entre la dite sous-couche et le dit substrat.

11. Vitrage selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'épaisseur géométrique de la dite couche supplémentaire est comprise entre 50 et 100 nm.

12. Vitrage selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce que la dite couche supplémentaire est constituée d'un oxyde.

13. Vitrage selon la revendication 12, caractérisé en ce que la dite couche supplémentaire est constituée d'oxyde de silicium.

14. Procédé de formation d'un vitrage revêtu comportant les étapes de:

- 10 (i) formation sur un substrat d'une sous-couche par pyrolyse, la dite sous-couche comprenant un nitrure choisi parmi les nitrures de titane, de zirconium, de niobium, et des mélanges de deux ou de plusieurs de ceux-ci; et
- (ii) formation par pyrolyse d'une couche transparente supérieure exposée adjacente à la dite sous-couche, la dite couche supérieure comprenant un oxyde;
- 15 caractérisé en ce que le revêtement constitué de la dite sous-couche et de la dite couche supérieure est tel que son épaisseur géométrique totale est comprise entre 20 nm et 55 nm.