

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 463 102

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 17045**

(54) Procédé de fabrication de verre photochrome.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 03 C 3/26.

(22) Date de dépôt..... 1^{er} août 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Grande-Bretagne, 9 août 1979, n° 7927751.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 8 du 20-2-1981.

(71) Déposant : Société dite : PILKINGTON BROTHERS LIMITED, résidant en Grande-Bretagne.

(72) Invention de : Harry Owen et Edric Ellis.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Bonnet-Thirion, G. Foldés,
95, bd Beaumarchais, 75003 Paris.

La présente invention concerne des verres photochromes, c'est-à-dire des compositions de verre qui s'assombrissent lorsqu'elles sont exposées à un rayonnement actinique et s'éclaircissent pour reprendre leur état initial, normalement 5 à peu près incolore, lorsqu'elles cessent d'être exposées à un tel rayonnement.

Dans le brevet GB 1 367 903, la demanderesse a décrit et revendiqué une gamme de verres photochromes comportant au moins 17% en poids de P_2O_5 en tant que l'un des composants 10 vitrifiables, ainsi que des cristaux d'halogénure d'argent dispersés dans toute la masse du verre, la teneur totale en argent du verre étant d'au moins 0,05% en poids Ag. Les verres particuliers décrits dans ce brevet sont des verres aux aluminophosphates comportant pas plus de 40% en poids de SiO_2 , 15 et 9 à 34% en poids d' Al_2O_3 en tant qu'autres composants vitrifiables, ainsi qu'au moins 10% en poids de R_2O , où $R = K, Na$ ou Li . Ils peuvent aussi contenir jusqu'à 19% en poids de B_2O_3 , bien que la plupart des verres décrits ne contiennent pas plus de 3 à 7% de B_2O_3 . Les compositions de 20 verre de ce type que la demanderesse a fabriquées ont, à l'état assombri, une coloration brune. Néanmoins, bien que les compositions de verre décrites à titre d'exemples dans le brevet GB 1 367 903 soient dotées de propriétés photochromes intéressantes, lorsqu'elles sont exposées, puis cessent 25 d'être exposées à un rayonnement actinique, leurs réponses sont relativement lentes, c'est-à-dire que leurs vitesses d'assombrissement et d'éclaircissement sont relativement faibles.

Dans le brevet GB 1 515 642, la demanderesse a décrit 30 et revendiqué une gamme de verres photochromes à réponses plus promptes et, en particulier, à éclaircissement plus rapide que les compositions de verre décrites à titre d'exemple dans le brevet 1 367 903 précité. Les compositions de verre selon le brevet britannique 1 515 642 sont des verres aux 35 aluminophosphates photochromes comportant des cristaux d'halogénure d'argent dispersés dans toute leur masse et contenant en tant que composants non photochromes, en pourcentages en poids :

SiO_2 8,5 à 25 %

Al ₂ O ₃	13 à 36,5 %
P ₂ O ₅	7,5 à 33,5 %
B ₂ O ₃	7 à 28 %
R ₂ O	7 à 20,5 %

5 où R₂O représente Na₂O, K₂O et Li₂O, isolément ou en combinaison, la teneur maximale en Li₂O étant de 5% ; la teneur en SiO₂ n'est pas inférieure à 16% quand la teneur en B₂O₃ est inférieure à 8% ; et, en tant que composants photochromes exprimés en pourcentages en poids s'ajoutant au total de 100% de tous les composants non photochromes du verre :

argent, exprimé en Ag₂O pas moins de 0,05%
 Cl + Br 0,20 à 2 %.

Après traitement thermique destiné à faire apparaître des propriétés photochromes optimales opéré comme exposé dans le 15 brevet précité, ces verres s'avèrent dotés d'une bonne combinaison d'aptitudes à acquérir de la densité optique à l'irradiation à la lumière actinique, à s'assombrir rapidement sous irradiation et à s'éclaircir rapidement quand l'irradiation cesse, ainsi qu'à prendre à l'état assombri une coloration 20 grise. Ces verres photochromes à réponse rapide, ainsi que d'autres, dont on dispose actuellement à usages ophtalmiques et autres acquièrent une coloration grise sous l'effet d'un rayonnement actinique. La couleur de chacun de ces verres photochromes est fonction de la composition du verre et du 25 traitement thermique appliqué pour convertir le verre ayant à l'état façonné un pouvoir photochrome latent en un article photochrome doté de la sensibilité voulue à la lumière actinique.

Bien que la technique antérieure offre une grande variété 30 de verres photochromes à réponse rapide, pour usages ophtalmiques ou autres, ayant une coloration grise à l'état assombri, il faudrait disposer, pour satisfaire la demande, de verres photochromes dotés d'une sensibilité et d'un comportement équivalents, mais de couleurs différentes, par exemple brune.

35 On a proposé un certain nombre de procédés pour convertir des verres photochromes colorés en gris à l'état assombri en un verre qui aurait, dans cet état, une coloration brune. Par exemple, selon l'un de ces procédés, on ajoute au verre de base un colorant compatible avec les constituants photo-

chromes de ce verre. Ainsi, par exemple, la publication avant examen DT 2 107 343 décrit des verres photochromes comportant des additions de vanadium, chrome, manganèse et cobalt ; les verres résultants seraient dotés de diverses couleurs, pré-
5 sentes en combinaison avec les propriétés photochromes.

On a aussi suggéré de soumettre des verres photochromes à un "post-traitement" en chauffant des verres à pouvoir photochrome complètement développé sous atmosphère réductrice pour leur conférer une coloration jaune ou brune. De tels
10 procédés sont décrits dans les brevets US 3 892 582 et
3 920 463.

Suivant un troisième procédé connu, on modifie le nombre et la grosseur de particules d'halogénure d'argent présentes dans certaines compositions de verre aux borosilicates spéci-
15 fiées, en soumettant les verres à un traitement thermique en deux phases. Un tel procédé est décrit dans le brevet US
4 043 781.

Ce brevet US 4 043 781 fait mention de certains des problèmes que posent les deux premiers des procédés de traitement connus précités. Pour le premier de ces procédés, l'addition d'un colorant au verre de base diminue la transparence à l'état éclairci. De plus, la couleur, quelle qu'elle soit, se surajoute à la teinte grise normale du verre. Le procédé comportant un "post-traitement" introduit une opération de
25 traitement supplémentaire dans la fabrication du verre, ce qui peut augmenter sensiblement le coût du verre produit final. On a aussi constaté qu'un tel "post-traitement" confère surtout une coloration superficielle. Sauf si le post-
traitement est appliqué à une lentille finie, la coloration
30 de la lentille se modifie d'une zone à l'autre lorsqu'on doucit et polit l'ébauche de lentille pour façonner une lentille finie.

Le procédé décrit dans le brevet US 4 043 781 offre certains avantages par rapport aux deux premiers procédés connus précités. Par exemple, on n'a pas à ajouter de colorant et la coloration brune est obtenue dans toute la masse de l'article en verre. Ainsi, dans le cas des verres aux borosilicates décrits dans le brevet US 4 043 781, il est possible, d'après ce brevet, d'obtenir une coloration brune dans toute la masse

d'un article en verre photochrome par un traitement thermique en deux étapes, sans aucune modification matérielle des vitesses d'assombrissement et d'éclaircissement du verre. En tentant d'appliquer les enseignements du brevet US 4 043 781 aux 5 verres photochromes selon le brevet britannique 1 515 642, la demanderesse a constaté que, si une modification des cycles de traitement thermique permet bien d'obtenir un verre doté d'une coloration brune à l'état assombri, ce traitement thermique modifié provoque aussi une détérioration des propriétés photochromes.

La présente invention a pour but de proposer un procédé pour la fabrication d'un verre photochrome qui soit doté d'une coloration brune à l'état assombri, sans dégradation des propriétés photochrome du verre.

15 Suivant un premier aspect de la présente invention, il est prévu un procédé pour la fabrication d'un verre photochrome contenant de l'halogénure d'argent et doté d'une coloration brune à l'état assombri, ce procédé consistant à (a) préparer une charge contenant de l'étain ou un composé d'étain 20 en proportion voulue pour que le verre produit ait une coloration brune à l'état assombri, ainsi que les constituants vitrifiables voulus pour former, en l'absence d'étain ou du dit composé d'étain et à l'issue des opérations (b) à (f) ci-dessous, un verre photochrome ayant une coloration 25 grise à l'état assombri, (b) fondre la charge pour former un verre fondu, (c) affiner le verre fondu, (d) conditionner le verre fondu pour l'amener dans un état convenant pour sa transformation par façonnage en articles, (e) transformer par façonnage le verre fondu en articles, et (f) sou- 30 mettre les articles façonnés à un traitement thermique de nature à développer les propriétés photochromes du verre, les opérations (b) à (f) étant effectuées dans des conditions telles qu'en l'absence d'étain ou dudit composé d'étain, le verre produit aurait une coloration grise à l'état assombri.

35 La coloration brune présentée par le verre produit à l'état assombri peut être réglée en ajustant la proportion d'addition d'étain ou de composé d'étain et les conditions adoptées par la fusion lors des opérations (b) et (c) et/ou pour le traitement thermique lors de l'opération (f).

Les opérations (b) à (f) sont usuellement effectuées de la manière courante et en adoptant des conditions de traitement connues pour la fabrication d'un verre photochrome "gris" c'est-à-dire qui présente une coloration grise à l'état as-
5 sombri.

De préférence la mise en oeuvre du procédé selon l'invention s'opère en continu.

Pour l'opération (a), les constituants voulus pour que le verre photochrome produit ait une coloration grise à l'
10 état assombri peuvent être, par exemple, les constituants mis en oeuvre pour préparer les compositions de verre photochrome décrites et revendiquées dans le brevet GB 1 515 642 au nom de la demanderesse. Ces compositions de verres photochromes à réponse rapide sont des verres aux aluminophosphates compor-
15 tant des cristaux d'halogénure d'argent dispersés dans toute leur masse, ces verres comportant comme composants non photochromes, en pourcentages en poids :

	SiO_2	8,5 à 25 %
	Al_2O_3	13 à 36,5 %
20	P_2O_5	7,5 à 33,5 %
	B_2O_3	7 à 28 %
	R_2O	7 à 20,5 %

où R_2O représente Na_2O , K_2O et Li_2O isolément ou en combinaison, la teneur maximale en Li_2O étant de 5% ; la teneur en
25 SiO_2 n'est pas inférieure à 16% quand celle en B_2O_3 est infé-
rieure à 8% ; et, en tant que composants photochromes, expri-
més en pourcentages en poids s'agoutant au total de 100% de
tous les composants non photochromes du verre :

	argent, exprimé en Ag_2O	par moins de 0,05 %
30	$\text{Cl} + \text{Br}$	0,20 à 2,0 %

Des compositions de verre de ce type peuvent être prépa-
rées comme suit : on fond une charge formée des constituants
vitrifiables et on l'affine dans des conditions oxydantes
ou neutres à une température de 1 200 à 1 600°C. On condition-
35 ne ensuite le verre, on le transforme par façonnage en arti-
cles et, après refroidissement, on le recuit à une températu-
re de 450 à 650°C. Un traitement thermique final, ayant pour
effet de développer les propriétés photochromes du verre, peut
être appliqué ultérieurement à une température dépassant de

20 à 100°C le point supérieur de recuisson, pendant un temps de 10 à 60 minutes. L'intervalle optimal de température de traitement thermique pour un verre particulier peut être déterminé par technique au four à gradient. Dans certains cas, 5 il peut être nécessaire de supporter le verre pendant traitement thermique pour éviter qu'il ne s'affaisse. Les charges de départ peuvent être formées de matières premières vitrifiables courantes telles que carbonates, métaphosphates ou orthophosphates, nitrates et oxydes. Les composants argent et halogénure 10 peuvent être ajoutés aux charges sous la forme de sels d'argent et d'halogénure de sodium ou de potassium, respectivement, finement broyés.

Il faut prendre des précautions, pendant la fusion, pour minimiser les pertes par volatilisation de composants de la 15 charge. Les pertes ainsi subies peuvent atteindre 60% en poids des halogénures et 30% en poids de l'argent et il faut en tenir compte pendant la préparation de la charge.

Comme noté plus haut, le pouvoir photochrome des compositions de verre selon le brevet 1 515 642 précité peut être 20 développé par traitement thermique du verre, le cycle thermique approprié étant principalement déterminé par la relation viscosité-température du verre considéré. En général, la température de traitement thermique est comprise entre le point de trempe et le point de ramollissement du verre, le temps 25 de traitement thermique nécessaire étant de plusieurs heures à la température la plus faible, mais seulement de quelques minutes à la température la plus élevée. Toutefois, à la plus haute température, le verre risque de se déformer et de s'opacifier, de sorte qu'il est plus commode d'adopter une température dépassant de 20 à 100°C le point de recuisson et un 30 temps de traitement de 10 à 60 minutes. On peut soit appliquer le cycle thermique au verre directement après façonnage, soit recuire le verre et le ramener à température ambiante avant traitement thermique. La vitesse auquel le verre est 35 refroidi après traitement thermique s'avère parfois exercer un effet sur les propriétés photochromes du produit final. Toutefois, ce n'est pas là une règle générale et une expérimentation s'impose pour déterminer si cet effet apparaît ou non sur tel ou tel verre. Le cycle thermique à appliquer au

verre est aussi déterminé par les concentrations du verre en agents photochromes et par les propriétés photochromes attendues du produit final. D'une manière générale, plus sont fortes les teneurs en constituants contribuant à l'effet photo-
5 chrome et plus le cycle thermique est bref ; dans certains cas, le pouvoir photochrome peut se développer au cours du refroidissement après la fusion ou la recuisson du verre. Il faut éviter d'une manière générale les traitements thermiques trop longs parce qu'ils ont une certaine tendance à opacifier
10 le verre. Ces observations relatives au traitement thermique ultérieur des verres selon le brevet GB 1 515 642 s'appliquent aussi au traitement thermique selon l'opération (f) du présent procédé.

La demanderesse a découvert qu'en soumettant un verre
15 photochrome à réponse rapide du type décrit et revendiqué dans le brevet GB 1 515 642 à un traitement thermique en deux étapes du type décrit dans le brevet US 4 043 781, on peut obtenir un verre ayant une coloration brune à l'état assombri. Toutefois, ce traitement thermique en deux étapes a pour effet fâcheux de provoquer aussi une détérioration des propriétés photochromes du verre.
20

Par contre, selon le procédé objet de l'invention, par addition d'une faible proportion d'étain ou d'un composé d'étain à une charge comportant les composants des composants
25 des verres photochromes à réponse rapide précités, on peut obtenir un verre photochrome doté d'une coloration brune à l'état assombri sans dégradation concomitante des propriétés photochromes du verre. En outre, après choix d'une coloration brune préférée pour le verre à l'état assombri, on peut, si
30 on le souhaite, ajuster la proportion d'addition d'étain ou de composé d'étain à la charge et régler les conditions opératoires de façon à obtenir comme produit un verre photochrome à réponse rapide doté de la coloration brune choisie à l'état assombri.

35 On présume que, dans les conditions de fusion existant dans un four de fusion de verre, l'étain ou un composé d'étain quelconque ajouté engendre dans le verre une certaine proportion d'étain à l'état ionique réduit. On pense aussi que cet étain à l'état réduit agit en agent réducteur qui assure

l'apparition de la coloration brune dans le verre à l'état assombri.

On estimait antérieurement nuisible la présence d'agents réducteurs ou de conditions réductrices pendant la formation 5 d'un verre photochrome, ceci parce que, dans certains cas, les halogénures d'argent présents dans le verre risquent de se trouver réduits en argent métallique, ce qui mène soit à la présence de billes d'argent dans le verre fini, soit à un verre rubis à l'argent, à pouvoir photochrome nul ou médiocre. 10 Certes, il en est ainsi, mais la demanderesse a constaté que l'addition d'une quantité contrôlée d'étain ou de composé d' étain permet d'aboutir avantageusement à un verre photochrome prenant une coloration brune à l'état assombri, sans affecter fâcheusement les propriétés photochromes du verre. Sur le plan 15 commercial, il est souhaitable de disposer de verres tant bruns que gris et le procédé selon l'invention permet de passer aisément de l'une à l'autre de ces couleurs au cours d' une compagnie de production, en prévoyant ou en supprimant l' addition d'étain ou d'un composé d'étain à la charge de cons- 20 tituants vitrifiables.

De l'étain ou un composé quelconque contenant de l'étain de nature à engendrer, dans les conditions de mise en oeuvre de l'invention, de l'étain à l'état ionique réduit dans le verre peut être utilisé selon le procédé objet de l'invention. 25 Il est préférable que le composé d'étain soit un composé physiquement compatible avec la charge, c'est-à-dire à l'état solide, de préférence finement divisé. En outre, le composé d' étain est de préférence non toxique, est "stable" en ce sens que la perte d'étain qu'il subit pendant la fusion de la 30 charge est nulle ou insignifiante et est de nature à ne pas affecter les propriétés chimiques du verre produit résultant. Avantageusement, le composé d'étain est un composé facile à se procurer et peu coûteux. Si le composé d'étain est relativement volatil, il faut l'ajouter en proportion voulue pour 35 compenser les pertes provoquées par sa volatilisation.

Si l'on souhaite ajouter à la charge de l'étain métallique, celui-ci doit être sous la forme voulue pour ne pas provoquer la formation de sphères d'argent et autres inclusions dans le verre fondu.

L'oxyde stanneux et l'oxyde stannique constituent des exemples de composés d'étain préférés pour mise en oeuvre selon la présente invention.

La quantité d'étain ou de composé d'étain à incorporer à la charge de constituants vitrifiables peut facilement être déterminée par l'homme de l'art. Elle dépend dans une certaine mesure du débit de production, c'est-à-dire du temps de maintien du verre à une certaine température, et des conditions de fusion et de traitement thermique adoptées pour la 10 composition de verre considérée.

De préférence, la proportion d'addition d'étain ou de composé d'étain est celle voulue pour que le verre fini ait, à l'état assombri, une coloration brune qui est définie, selon le système Hunter d'échelle de couleur L,a,b (voir 15 "Measurement of Appearance" par R.S. Hunter, pages 122 et 123) par la région rectangulaire située sur le plan a,b du système Hunter dont les coins ont les coordonnées (a,b) suivantes : (5,1), (1,5), (12,16) et (16,12). A titre comparatif, on notera que la coloration grise des verres considérés dans le 20 présent mémoire est usuellement celle désignée par une aire située sur le plan a,b du système Hunter L,a,b qui est un quadrilatère dont les coins ont pour coordonnées (a,b) : (3,5 ; 2), (7 ; -5,5), (-3,5 ; -5,5) et (-3,5 ; 2). Les verres à couleur située dans cette aire peuvent être considérés comme 25 d'aspect sensiblement gris.

Les couleurs spécifiées ci-dessus sont définies en référence à la source d'éclairage C de la C.I.E. (voir page 50 de "Measurement of Appearance", par R.S. Hunter).

L'effet obtenu en augmentant la teneur du verre en étain 30 ou composé d'étain, sans aucune autre modification des conditions, est de faire prendre au verre une coloration brune plus intense à l'état assombri, c'est-à-dire d'augmenter les valeurs (a,b) dans le système Hunter de coordonnées L,a,b. Eventuellement, on peut revenir à une coloration moins brune 35 du verre en réduisant la quantité d'étain ou de composé d'étain. Il n'est pas usuel, dans la conduite d'un processus de fusion de verre, de modifier le débit de production une fois celui-ci fixé, mais un changement quelconque de débit modifie le temps de maintien du verre à certaines températu-

res. En conséquence, en cas de changement de débit, il est nécessaire de modifier la proportion d'étain ou de composé d'étain.

En donnant des indications sur les proportions appro-
5 priées d'addition au bain d'étain ou de composé d'étain, il est impossible d'indiquer la quantité particulière à utiliser pour tel ou tel bain de verre, car cette quantité est néces-
sairement liée à la température de fusion, au débit, aux con-
ditions de traitement thermique et au cycle thermique de re-
10 cuisson. Ainsi, d'une manière générale, après avoir déterminé la coloration à obtenir d'après le système Hunter L,a,b on ajoute une certaine quantité d'étain ou de composé d'étain à la charge de compôsants vitrifiables, et l'on détermine dans quelle mesure le verre résultant s'écarte de la coloration
15 à obtenir. Ensuite, on ajuste en conséquence l'addition d'étain ou de composé d'étain et/ou les conditions opératoires jusqu'à ce que le verre fini présente la couleur à obtenir. Ces variations de l'addition initiale d'étain ou de composé d'étain ne provoque une détérioration des propriétés photo-
20 chromes que si la quantité d'étain ou de composé d'étain est excessive et provoque la transformation d'une forte propor-
tion de l'étain présent en argent élémentaire, ce qui donne soit un verre rubis à l'argent, soit de petites sphères d'argent.

25 D'une manière générale, la demanderesse a constaté qu'une proportion d'étain ou de composé d'étain convenable est celle faisant apparaître dans le verre fin 500 à 5 000 ppm et, mieux, 500 à 3 500 ppm d'étain, exprimé en SnO_2 .

On peut assurer un certain ajustement fin de la couleur
30 présentée par le verre à l'état assombri en modifiant les conditions de traitement thermique et de recuissone du verre.

Dans certains cas, il peut s'avérer souhaitable d'ajou-
ter des agents réducteurs, tels par exemple qu'amidon ou que tartrate acide de potassium, à la charge vitrifiable afin
35 d'augmenter la proportion d'étain à l'état ionique réduit par rapport à celle d'étain dans un état ionique non réduit ou moins réduit. Lorsqu'on ajoute de tels agents réducteurs additionnels, il importe de s'assurer que ces agents ne sont pas présents en quantité et sous forme susceptible de provo-

quer la séparation dans le bain d'argent élémentaire sous forme de petites sphères.

La demanderesse ne sait pas la raison exacte pour laquelle elle est parvenue à obtenir un verre photochrome ayant une coloration brune à l'état assombri sans provoquer aucune dégradation de la réponse photochrome par rapport à un verre photochrome de composition semblable ayant une coloration grise à l'état assombri. Selon une théorie, une proportion très faible de l'étain serait dans un état ionique particulier lui permettant de convertir une proportion très faible des ions argent dissous en un précipité d'argent. Ce précipité est si fin et si bien réparti que ses particules individuelles agissent en agents de nucléation sur lesquels croissent les cristaux d'halogénure d'argent, ce qui assure la présence d'une certaine proportion d'argent libre dans les particules d'halogénure d'argent. Cette présence pourrait elle-même modifier les emplacements auxquels de l'argent se forme par voie photochimique au cours de l'assombrissement, menant ainsi à une couleur assombrie différente. Ainsi, il semble que l'étain dans un état ionique réduit agisse au cours du traitement thermique et non au cours de la fusion.

Le procédé selon l'invention est aussi applicable à des charges de composants vitrifiables comportant un agent colorant qui confère une teinte, par exemple ambrée, au verre à l'état éclairci.

Selon un mode préféré de mise en oeuvre du procédé objet de l'invention, pour fabriquer en procédant en continu du verre doté d'une couleur satisfaisante à l'état assombri, on prépare d'abord un verre de composition voulue pour faire apparaître les propriétés photochromes souhaitées. Après avoir ajusté la charge vitrifiable pour l'adapter aux conditions concrètes de fusion et avoir établi un cycle thermique appropriée, par exemple de façon que le verre photochrome produit ait un coefficient de transmission de 16% à l'état assombri et de 88% à l'état clair, avec un temps de retour à l'état semi-clair, tel que défini ci-dessous, de 45 secondes, on ajoute à la charge, de l'étain ou un composé d'étain en proportion voulue pour obtenir, par exemple, 5 000 ppm d'étain, exprimé en SnO_2 , dans le verre fini. On mesure la coloration

de verre fini à l'état assombri, puis on peut augmenter ou réduire la teneur de la charge en étain ou composé d'étain afin d'obtenir un verre ayant à l'état assombri une coloration brune souhaitée, par exemple située dans la région dé-
 5 finie par les coordonnées (5,1), (1,5), (12,16) et (16,12) dans le système Hunter L,a,b d'échelle de couleur. Il s'est avéré possible, d'une manière générale, d'obtenir une coloration brune donnée pour une certaine gamme de teneurs en étain du verre fini. Ainsi, par exemple, au cas où l'on peut
 10 obtenir une coloration brune particulière moyennant 3 000 ppm d'étain, exprimé en SnO_2 , dans le verre fini, il s'avère possible d'obtenir la même coloration brune avec une teneur en étain du verre fini de l'ordre de 900 à 1 000 ppm. Il se peut qu'il en soit ainsi parce que, dans des conditions stables,
 15 quelle que soit la dose d'addition d'étain ou de composé d'étain, la quantité d'étain dans un état ionique réduit qui agit effectivement pour faire apparaître la coloration brune est du même ordre.

Suivant un autre aspect de la présente invention, il
 20 est prévu un verre photochrome comportant des cristaux d'halogénure d'argent et de l'étain dispersés dans toute sa masse, ce verre ayant à l'état assombri une coloration brune définie, selon le système Hunter L,a,b d'échelle de couleur par la région rectangulaire délimitée par les coordonnées (a,) :
 25 (5,1), (1,5), (12,16) et (16,12), le temps de retour du verre à l'état semi-clair étant de 120 secondes ou moins.

Des verres préférés de ce genre ont une composition selon le brevet GB 1 515 642 et comportent de l'étain dans la composition de verre fini.

30 De préférence, la teneur en étain, exprimé en SnO_2 , du verre fini est de 500 à 5 000 ppm et, mieux, de 500 à 3 500 ppm.

Dans le présent mémoire, on entend par "temps de retour à l'état semi-clair" d'une composition de verre le temps, en
 35 secondes, mis à reprendre par éclaircissement une densité optique égale à la moitié de la densité optique acquise totale, mesuré sur des éprouvettes de verre standards de 2 mm d'épaisseur, à 25°C, sous éclairage solaire simulé standard avec masse d'air 2 (voir Parry Moon, J. Franklin Inst., 230

(1940), pages 583-617). La densité optique acquise est la différence entre la densité optique du verre à l'état complètement assombri et sa densité optique à l'état complètement éclairci, la densité optique étant donnée de manière classique par la formule :

$$\log 10 \frac{I_i}{I_t}$$

où I_i est l'intensité de la lumière incidente et I_t l'intensité de la lumière transmise. Ainsi, la densité optique acquise mesure effectivement l'effet photochrome et est, en fait, directement proportionnelle au nombre d'atomes d'argent ayant subi à une activation photochrome dans un volume donné du verre. Le temps nécessaire pour repasser de l'état complètement assombri à l'état semi-clair, c'est-à-dire à la moitié de la densité optique acquise, constitue ainsi une mesure concrète permettant de comparer les temps d'éclaircissement de verres ayant des coefficients de transmission différents à l'état éclairci.

L'état complètement assombri des compositions de verre selon la présente invention se définit comme l'état atteint par une éprouvette standard de verre photochrome de 2 mm d'épaisseur à 25°C après 23 minutes d'exposition à l'éclaircissement solaire simulé standard précité, avec masse d'air 2.

Les exemples ci-dessous illustrent la présente invention.

EXEMPLES

On prépare deux compositions de verre (I et II) tout à fait semblables à tous égards sauf que la composition I ne comporte pas d'étain, tandis que la composition II comporte une faible addition de SnO_2 , par fusion d'une charge de composants vitrifiables appropriés, en adoptant les températures et temps indiqués dans le tableau I. On traite ensuite ces compositions de verre en respectant les conditions portées dans le tableau I, puis on mesure la couleur et les propriétés photochromes d'éprouvettes plates polies, de 2 mm d'épaisseur, préparées à partir des compositions résultantes.

Pour chacun des verres I et II, la composition de base exprimée en pourcentages en poids d'oxydes est la suivante :

P_2O_5	15,2
Al_2O_3	27,6

	SiO ₂	17,7
	CaO	2,9
	BaO	9,0
	TiO ₂	0,5
5	ZrO ₂	0,8
	K ₂ O	10,9
	Li ₂ O	1,5
	B ₂ O ₃	13,9
	Co ₃ O ₄	16 ppm

10 En outre, la composition II comporte 1 400 ppm d'étain, exprimé en SnO₂ présent dans le verre fini.

D'après les données portées dans le tableau I, on voit que la composition de verre II a à l'état assombri une coloration brune telle qu'indiquée par les coordonnées Hunter a,b 15 (3,9 ; 3,1), tandis que la composition I, exempte d'étain, a à l'état assombri une coloration grise indiquée par les coordonnées Hunter a,b (2,8 ; -2,1).

20 L'examen des coefficients de transmission à l'état assombri et à l'état clair et des valeurs D_x, F_x définies plus loin (voir tableau I) des compositions de verre I et II montre que la présence d'étain dans le verre n'a pas fâcheusement affecté les propriétés photochromes du verre.

25 Le tableau II indique d'autres exemples de compositions de verre selon l'invention. La composition de base de ces verres est semblable à la composition de base II. Ces verres ont, à l'état assombri, une coloration brune plus intense que la composition II et conservent toutefois les réponses rapides souhaitables à l'apparition et à la disparition d'un rayonnement actinique, comme en témoignent les valeurs D_x et 30 F_x et les temps de retour à l'état semi-clair portés dans le tableau II.

Les verres III, IV et V ont des teneurs respectives en étain (analysé en SnO₂ dans le verre fini) de 2 100 ppm, 3 000 ppm et 890 ppm.

TABLEAU I
Composition du verre
I (Verre témoin)
 ("gris")

<u>Composants photochromes</u>	<u>I (Verre témoin)</u> ("gris")	<u>II</u> (Verre "brun")
Ag ₂ O	0,396	0,320
CuO	0,041	0,036
Cl	0,60	0,35
Br	0,14	0,30
<u>Conditions de traitement</u>		
Cycle thermique de fusion	1300 °C/3h	1350 °C/3h
Cycle thermique d'affinage	1400 °C/2h	1400 °C/2h
Cycle thermique de traitement thermique selon (f)	655 °C/16 mn	655 °C/16 mn

Composition de verre

TABLEAU I (suite)

<u>Propriétés optiques</u>	I (Verre témoin)	II
% de transmission à l'état éclairci	87%	
% de transmission à l'état assombri	19,3%	16
Couleur à l'état éclairci (2)	(-1,5 ; 2,9)	(-2,3 ; 4,2)
Couleur à l'état assombri (2)	(2,8 ; -2,1)	(3,9 ; 3,1)
D _{x=8} (3)	43,3%	52,3%
D _{x=60} (3)	74,5%	79,3%
F _{x=16} (3)	33,9%	48,1%
F _{x=600} (3)	87,5%	93,4%
Temps de retour à l'état semi-clair	Approximativement 45 s	20-25 s

<u>Composition du verre</u>	III	IV	V
<u>Composants photochromes (1)</u>			
Ag ₂ O	0,362	0,33	0,37
CuO	0,30	0,30	0,38
Cl	0,23	0,25	0,16
Br	0,027	0,027	0,026
<u>Conditions de traitement</u>			
Cycle thermique de fusion	1260 °C	1300 °C	1340 °C
Cycle thermique d'affinage	1390 °C	1450 °C	1500 °C
Cycle thermique de traitement thermique selon (f)	627 °C	655 °C	677 °C

TABLEAU III (suite)

Composition du verrePropriétés optiques

	III	IV	V
% de transmission à l'état éclairci	88,6%	84,1%	87,1%
% de transmission à l'état assombri	25,5%	14,4%	15,7%
Couleur à l'état éclairci (2)	(-4,3 ; 7,5)	(-2,8 ; 7,7)	(-2,3 ; 4,5)
Couleur à l'état assombri (2)	(5,6 ; 4,3)	(7,6 ; 7,6)	(7,2 ; 6,4)
D _{x=8} (3)	40,9%	38,4%	42,1%
D _{x=60} (3)	85,8%	73,5%	75%
F _{x=16} (3)	47,2%	34,4%	31%
F _{x=600} (3)	86,4%	86,7%	88,4%
Temps de retour à l'état semi-clair	Approximativement 25 s	Appr. 45 s	Appr. 50 s

Renvois des tableaux I et II

- (1) Exprimés en pourcentages en poids s'ajoutant au total de 100% de tous les composants non photochromes (constituant le verre de base)
- 5 (2) Couleur exprimée en coordonnées (a,b) dans le plan a,b du système Hunter d'échelle de couleur L,a,b. Couleur mesurée par techniques standards.
- (3) D_x et F_x représentent le pourcentage de variation totale de densité optique apparaissant après assombrissement (D) ou éclaircissement (F) pendant un temps de x secondes.
- 10

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la fabrication d'un verre photochrome contenant de l'halogénure d'argent et doté d'une coloration brune à l'état assombri, caractérisé en ce qu'il consiste à

5 (a) préparer une charge contenant de l'étain ou un composé d'étain en proportion voulue pour que le verre produit ait une coloration brune à l'état assombri, ainsi que les constituants vitrifiables voulus pour former, en l'absence d'étain ou dudit composé d'étain et à l'issue des opérations

10 (b) à (f) ci-dessous, un verre photochrome ayant une coloration grise à l'état assombri, (b) fondre la charge pour former un verre fondu, (c) affiner le verre fondu, (d) conditionner le verre fondu pour l'amener dans un état convenant pour sa transformation par façonnage en articles, (e) transformer par

15 façonnage le verre fondu en articles, et (f) soumettre les articles façonnés à un traitement thermique de nature à développer les propriétés photochromes du verre, les opérations (b) à (f) étant effectuées dans des conditions telles qu'en l'absence d'étain ou dudit composé d'étain, le verre produit

20 aurait une coloration grise à l'état assombri.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa mise en oeuvre s'opère en continu.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les composants utilisés à l'opération (a) sont des

25 composants de nature à donner, en l'absence d'étain ou dudit composé d'étain, un verre aux aluminophosphates photochrome à réponse rapide comportant des cristaux d'halogénure d'argent dispersés dans toute sa masse et ayant une coloration grise à l'état assombri, ce verre comprenant en tant que composants

30 non photochromes, en pourcentages en poids :

SiO_2	8,5 à 25%
Al_2O_3	13 à 36,5%
P_2O_5	7,5 à 33,5%
B_2O_3	7 à 28%
R_2O	7 à 20,5%

35 où R_2O représente, isolément ou en combinaison, Na_2O , K_2O et Li_2O , la teneur maximale en Li_2O étant de 5% ; la teneur en SiO_2 n'étant pas inférieure à 16% quand celle en B_2O_3 est inférieure à 8% ; et, en tant que composants photochromes,

exprimés en pourcentages en poids s'ajoutant au total de 100% de tous les composants non photochromes du verre :

argent, exprimé en Ag_2O	pas moins de 0,05%
Cl + Br	0,20 à 2,0%

5 4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le composé d'étain est de l'oxyde stanneux ou de l'oxyde stannique.

5 10 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé d'étain est sous forme de solide finement divisé.

10 15 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la proportion d'addition d'étain ou de composé d'étain est celle voulue pour produire un verre fini ayant, à l'état assombri, une coloration brune définie, selon le Système Hunter d'échelle de couleur L,a,b, par la région rectangulaire du plan a,b du système Hunter dont les coins ont pour coordonnées (a,b) ; (5,1), (1,5), (12,16) et (16,12).

15 20 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la proportion d'addition d'étain ou de composé d'étain est celle voulue pour donner dans le verre fini 500 à 5 000 ppm d'étain exprimé en SnO_2 .

20 25 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la proportion d'addition d'étain ou de composé d'étain est celle voulue pour donner dans le verre fini 500 à 3 500 ppm d'étain exprimé en SnO_2 .

25 30 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la charge de composants préparée à l'opération (a) comporte un ou plus d'un agent réducteur.

30 35 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'agent réducteur est de l'amidon ou du tartrate acide de potassium.

35 40 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la charge de composants vitrifiables préparée à l'opération (a) comporte un agent colorant de nature à teinter le verre quand celui-ci est à l'état éclairci.

40 45 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce

que la teinte conférée au verre est ambrée.

13. Verre photochrome comportant des cristaux d'halogénure d'argent et d'étain dispersés dans toute sa masse, caractérisé en ce qu'il présente à l'état assombri une coloration brune définie selon le Système Hunter d'échelle de couleur L,a,b, par la région rectangulaire dont les coins ont les coordonnées (a,b) : (5,1), (1,5), (12,16) et (16,12), le temps de retour du verre à l'état semi-clair étant de 120 secondes ou moins.

14. Verre photochrome selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il est un verre aux alumino-phosphates comportant des cristaux d'halogénure d'argent dispersés dans toute sa masse et contenant en tant que composants non photochromes, en pourcentages en poids :

15	SiO ₂	8,5 à 25%
	Al ₂ O ₃	13 à 36,5%
	P ₂ O ₅	7,5 à 33,5%
	B ₂ O ₃	7 à 28%
	R ₂ O	7 à 20,5%

20 où R₂O représente, isolément ou en combinaison, Na₂O, K₂O et Li₂O, la teneur maximale en Li₂O étant de 5% ; la teneur en SiO₂ n'étant pas inférieure à 16% quand celle en B₂O₃ est inférieure à 8% ; et, en tant que composants photochromes, exprimés en pourcentages en poids s'ajoutant au total de 100% de tous les composants non photochromes du verre :

argent, exprimé en Ag ₂ O	pas moins de 0,05%
Cl + Br	0,20 à 2%

la composition de verre fini comportant en outre de l'étain.

15. Verre photochrome selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que la teneur en étain du verre fini, exprimée en SnO₂, est de 500 à 5 000 ppm.

16. Verre photochrome selon la revendication 15, caractérisé en ce que la teneur en étain du verre fini, exprimée en SnO₂, est de 500 à 3 500 ppm.