

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 121 675

②1 N° d'enregistrement national : **21 03751**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 03 C 17/36 (2020.12)**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 12.04.21.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.10.22 Bulletin 22/41.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société par actions simplifiée — FR.

⑦2 Inventeur(s) : JACQUET Paul, RONDEAU Véronique
et PERRIN Elsa.

⑦3 Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société par actions simplifiée.

⑦4 Mandataire(s) : SAINT-GOBAIN RECHERCHE.

⑤4 **SUBSTRAT MUNI D'UN EMPILEMENT A PROPRIETES THERMIQUES.**

⑤7 L'invention concerne un substrat transparent comprenant un empilement de couches minces comportant successivement à partir du substrat une alternance d'au moins trois couches métalliques fonctionnelles et de quatre revêtements antireflets, chaque revêtement antireflet comportant au moins une couche diélectrique ;

les épaisseurs et la nature des différentes couches étant adaptées pour réaliser un nouveau vitrage antisolaires, à tremper, ayant de hautes performances thermiques (S environ 2,1 pour une TL de l'ordre de 60%), de couleur neutre et dont les couleurs sont stables en angle.

L'invention concerne également un vitrage sous forme d'un double vitrage, d'un vitrage feuilleté, d'un vitrage asymétrique ou d'un vitrage multiple du type double vitrage, comprenant un tel substrat transparent.

FR 3 121 675 - A1



Description

Titre de l'invention : SUBSTRAT MUNI D'UN EMPILEMENT A PROPRIETES THERMIQUES

- [0001] L'invention concerne un substrat transparent revêtu d'un empilement de couches minces comprenant plusieurs couches fonctionnelles pouvant agir sur le rayonnement solaire et/ou le rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde. L'invention concerne également les vitrages comprenant ces substrats ainsi que l'utilisation de tels substrats pour fabriquer des vitrages d'isolation thermique et/ou de protection solaire.
- [0002] Ces vitrages peuvent être destinés aussi bien à équiper les bâtiments que les véhicules, en vue notamment de diminuer l'effort de climatisation et/ou d'empêcher une surchauffe excessive, vitrages dits « de contrôle solaire » et/ou diminuer la quantité d'énergie dissipée vers l'extérieur, vitrages dits « bas émissifs » entraînée par l'importance toujours croissante des surfaces vitrées dans les bâtiments et les habitacles de véhicules.
- [0003] Des vitrages comprenant des substrats transparents revêtus d'un empilement de couches minces comprenant au moins trois couches fonctionnelles métalliques, chacune disposée entre deux revêtements diélectriques, sont connus. Ces empilements sont généralement obtenus par une succession de dépôts effectués par une technique utilisant le vide comme la pulvérisation cathodique éventuellement assistée par champ magnétique.
- [0004] L'utilisation de substrat à base d'empilement comprenant au moins trois couches métalliques permet d'optimiser la protection solaire des vitrages les incorporant, ce qui peut se traduire par une diminution du facteur solaire (g) et une augmentation de la sélectivité (s). Ces vitrages sont dits sélectifs. Selon l'invention, on entend par :
- [0005] - facteur solaire « g », le rapport entre l'énergie totale entrant dans le local à travers le vitrage et l'énergie solaire incidente,
- [0006] - sélectivité « s », le rapport entre la transmission lumineuse et le facteur solaire TL/g .
- [0007] Dans ce type d'empilement, chaque couche fonctionnelle se trouve disposée entre deux revêtements antireflets comportant chacun en général plusieurs couches antireflets ou diélectriques qui sont chacune en un matériau du type nitrure et notamment nitrure de silicium ou d'aluminium et/ou du type oxyde. Du point de vue optique, le but de ces revêtements qui encadrent la couche fonctionnelle est « d'antirefléter » cette couche fonctionnelle.
- [0008] Le choix de l'utilisation d'empilement à trois couches métalliques influe sur la transmission lumineuse des substrats et/ou des vitrages incorporant lesdits em-

pilements. Selon les climats des pays où doivent être incorporés ces vitrages, les performances en termes de transmission lumineuse et de facteur solaire devant être obtenues peuvent varier dans une certaine gamme. La transmission lumineuse doit être suffisamment faible pour supprimer l'éblouissement et suffisamment élevée pour que la diminution de la quantité de lumière pénétrant à l'intérieur de l'espace délimité par ledit vitrage ne rende pas obligatoire l'utilisation de la lumière artificielle. Par exemple, les vitrages isolants présentant une sélectivité élevée d'environ 2 sont avantageusement utilisés comme vitrages destinés à être exposés à des forts ensoleillements.

- [0009] Un compromis doit être trouvé entre les performances optiques et thermiques, la transparence et l'aspect esthétique.
- [0010] Pour les pays à climats chauds où la dépense d'énergie en climatisation est prépondérante, g doit être faible. Selon l'invention, on cherche donc à minimiser le facteur solaire et à augmenter la sélectivité, tout en gardant une transmission lumineuse adaptée pour permettre une bonne isolation et une bonne vision.
- [0011] La demande de brevet EP 0 645 352 divulgue par exemple un substrat transparent comprenant un empilement de couche minces comportant notamment au moins trois couches d'argent séparées par des couches de matériaux diélectriques. Les épaisseurs des couches d'argent augmentent en fonction de l'éloignement du substrat. Les vitrages comprenant ces substrats, bien que présentant un aspect esthétique agréable, ne présentent pas une sélectivité supérieure à 2. Or, il est extrêmement difficile de conserver à la fois une bonne sélectivité et des couleurs en transmission et en réflexion esthétiquement acceptables avec notamment un aspect du vitrage vu de l'intérieur de couleur neutre.
- [0012] Les documents WO 2017/06027 et WO2014/177798 divulguent également un empilement à trois couches d'Ag dont les épaisseurs sont croissantes. La transmission lumineuse ciblée est respectivement de l'ordre de 40 et 50 %, ce qui est inférieur à la cible de la présente invention.
- [0013] Le document WO 2017/006029 divulgue également un empilement à trois couches d'Ag dont les épaisseurs sont croissantes. La transmission lumineuse ciblée est de l'ordre de 70 %, et le facteur solaire est de l'ordre de 30-34%, ce qui est supérieur à la cible de la présente invention.
- [0014] Le document WO 2019/171002 divulgue également un empilement à trois couches d'Ag dont les épaisseurs sont croissantes. Les vitrages présentent une bonne sélectivité (de l'ordre de 2,1). Les valeurs de réflexion lumineuse extérieure (RLext 15%) et intérieure (RLInt 18%) sont supérieures aux valeurs ciblées par la présente invention.
- [0015] Le document WO2013/079400 divulgue également un empilement à trois couches d'Ag dont les épaisseurs sont croissantes. L'aspect esthétique n'est pas optimal. En transmission, les valeurs b^* sont positives ou pas suffisamment négatives.

- [0016] Le but de l'invention est donc de pallier ces inconvénients en mettant au point un substrat comprenant un empilement comportant au moins trois couches à propriétés de réflexion dans l'infra-rouge, notamment métalliques, et qui présente une haute sélectivité (de préférence supérieure à 2,1), c'est-à-dire un rapport TL/g le plus élevé possible pour une valeur de TL de l'ordre de 55 à 65%, tout en garantissant un aspect, principalement en réflexion extérieure, (mais aussi en réflexion intérieure et en transmission) qui soit agréable à l'œil, ceci que le substrat soit utilisé en tant que vitrage monolithique, incorporé dans un vitrage multiple isolant du type double-vitrage, ou même dans un vitrage feuilleté. Des valeurs de réflexion extérieure (RLext) inférieure à 14% et de réflexion intérieure (RLInt) inférieure à 17% sont également souhaitées.
- [0017] Ces propriétés sont de préférence obtenues après un (ou des) traitement(s) thermique(s) à haute température du type bombage et/ou trempe et/ou recuit. L'aspect agréable à l'œil se traduit par l'obtention de couleurs en réflexion, tant de l'extérieur que de l'intérieur, plus neutre, dans les bleu-vert et qui en outre varie peu suivant l'angle d'observation. Le but est, en particulier, d'augmenter la valeur a* en réflexion extérieur et de diminuer la valeur b* en transmission tout en gardant une haute sélectivité.
- [0018] L'invention a pour objet un substrat transparent comprenant un empilement de couches minces comportant successivement à partir du substrat une alternance d'au moins trois couches métalliques fonctionnelles, notamment de couches fonctionnelles à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et d'au moins quatre revêtements antireflets, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements antireflets, chaque revêtement antireflet comportant au moins une couche diélectrique, caractérisé en ce que :
- [0019] - les épaisseurs des trois premières couches métalliques fonctionnelles en partant du substrat augmentent en fonction de l'éloignement du substrat, et en ce que
- [0020] - l'empilement comporte :
- [0021] - au moins une couche absorbante dans le premier revêtement antireflet, ou
- [0022] - une sous-couche de blocage directement au contact de la première couche métallique fonctionnelle,
- [0023] - le rapport de l'épaisseur physique de la deuxième couche fonctionnelle sur l'épaisseur physique de la première couche fonctionnelle (Ag2/Ag1) étant compris entre 1,35 et 1,90 en incluant ces valeurs, de préférence entre 1,45 et 1,75 de préférence entre 1,55 et 1,65, en incluant ces valeurs,
- [0024] - la troisième couche métallique fonctionnelle présentant une épaisseur physique comprise entre 17,5 et 24,0 nm.
- [0025] De préférence, la au moins une couche absorbante ou la sous-couche de blocage est

choisie parmi les couches métalliques à base d'un métal ou d'un alliage métallique, les couches de nitrure métallique et les couches d'oxynitrure métallique, de préférence, d'un ou plusieurs éléments choisis parmi le titane, le nickel, le chrome et le niobium, et de manière encore préférée parmi les couches de Ti, TiN, Nb, NbN, Ni, NiN, Cr, CrN, NiCr, NiCrN.

- [0026] En particulier, l'épaisseur de la au moins une couche absorbante ou la sous-couche de blocage est comprise de 0,1 et 2,0 nm, de préférence entre 0,3 et 1,5 nm.
- [0027] Dans un mode préféré de réalisation, l'empilement comporte une alternance de trois couches métalliques fonctionnelles, en particulier à base d'argent et de quatre revêtements antireflets aussi appelé revêtement diélectrique.
- [0028] Avantageusement, la première couche métallique fonctionnelle présente une épaisseur physique comprise entre 6 et 11 nm, de préférence entre 7 et 10 nm, et de manière encore préférée entre 8,5 et 9,5 nm, en incluant ces valeurs.
- [0029] Avantageusement, la deuxième couche métallique fonctionnelle présente une épaisseur physique comprise entre 12 et 17 nm, de préférence entre 13 et 16,5 nm en incluant ces valeurs.
- [0030] Avantageusement, la troisième couche métallique fonctionnelle présente une épaisseur physique comprise entre 17,8 et 23,0 nm, de préférence entre 18,0 et 22,0 nm, en incluant ces valeurs.
- [0031] Chaque couche métallique fonctionnelle peut être au contact d'au moins une couche de blocage, en particulier chaque couche métallique fonctionnelle est au contact d'une sous-couche de blocage dénommée en fonction de la position par rapport au substrat, première, deuxième et troisième sous-couche de blocage.
- [0032] L'épaisseur totale des couches de blocages est, en général, comprise entre 3 et 9 nm en incluant ces valeurs, de préférence entre 4 et 6 nm.
- [0033] Avantageusement, les trois premières couches métalliques fonctionnelles, correspondant à la première (Ag1), la deuxième (Ag2), et la troisième couche fonctionnelle métallique (Ag3) définies en partant du substrat, satisfont la caractéristique suivante :
- [0034] - le rapport de l'épaisseur de la troisième couche métallique sur l'épaisseur de la deuxième couche métallique fonctionnelle ($Ag3/Ag2$) est supérieur à 1,05, de préférence compris entre 1,10 et 1,50 ; et satisfont la caractéristique suivante :
- [0035] - le rapport de l'épaisseur de la troisième couche métallique sur l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle ($Ag3/Ag1$) est compris entre 1,50 et 2,40, de préférence entre 1,60 et 2,30 en incluant ces valeurs.
- [0036] De préférence, les revêtements antireflets correspondant au premier (M1), au deuxième (M2), au troisième revêtement antireflet (M3) et au quatrième revêtement antireflet (M4) définis en partant du substrat présentent :

- [0037] – un rapport ($M3/M2$) de l'épaisseur optique du troisième revêtement sur l'épaisseur optique du deuxième revêtement qui est compris entre 0,9 et 2,2 en incluant ces valeurs, de préférence entre 1,0 et 2,0 et de préférence,
- [0038] - un rapport ($M3/M4$) de l'épaisseur optique du troisième revêtement sur l'épaisseur optique du quatrième revêtement qui est compris entre 2,2 et 3,1, en incluant ces valeurs, de préférence entre 2,35 et 3,00, en incluant ces valeurs.
- [0039] En particulier, les revêtements antireflets comprennent au moins une couche diélectrique à base d'oxyde ou de nitrure d'un ou plusieurs éléments choisis parmi le silicium, l'aluminium, l'étain, le zinc.
- [0040] De préférence, chaque revêtement antireflet comporte au moins une couche diélectrique à fonction barrière à base de composés de silicium choisis parmi les oxydes tels que SiO_2 , les nitrures de silicium Si_3N_4 et les oxynitrides SiO_xN_y , éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium.
- [0041] Avantagement, chaque revêtement antireflet comporte au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante à base d'oxyde cristallisé, notamment à base d'oxyde de zinc, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium.
- [0042] Selon un mode particulier de réalisation, le substrat comprend un empilement défini en partant du substrat transparent comprenant :
- [0043] - un premier revêtement antireflet comprenant au moins une couche diélectrique à fonction barrière et au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante,
- [0044] - une première sous-couche de blocage,
- [0045] - une première couche fonctionnelle,
- [0046] - une première sur-couche de blocage,
- [0047] - un deuxième revêtement antireflet comprenant au moins une couche diélectrique à fonction barrière et au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante,
- [0048] - éventuellement une troisième sous-couche de blocage,
- [0049] - une deuxième couche fonctionnelle,
- [0050] - une deuxième sur-couche de blocage,
- [0051] - un troisième revêtement antireflet comprenant au moins une couche diélectrique à fonction barrière et au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante,
- [0052] - éventuellement une troisième sous-couche de blocage,
- [0053] - une troisième couche fonctionnelle,
- [0054] - une troisième sur-couche de blocage,
- [0055] - un quatrième revêtement antireflet comprenant au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante et au moins une couche diélectrique à fonction barrière.
- [0056] La présente invention a également pour objet un vitrage comprenant un substrat transparent tel que décrit ci-dessus, caractérisé en qu'il est sous forme d'un double

vitrage, d'un vitrage feuilleté, d'un vitrage asymétrique ou d'un vitrage multiple du type double vitrage.

Exemples

[0057] **I. Préparation des substrats : Empilements, conditions de dépôt et traitements thermiques**

[0058] Des empilements de couches minces définis ci-après sont déposés sur des substrats en verre sodocalcique clair d'une épaisseur de 6 mm.

[0059] Dans les exemples de l'invention :

[0060] - les couches fonctionnelles sont des couches d'argent (Ag),

[0061] - les couches de blocage sont des couches métalliques en alliage de nickel et de chrome (NiCr),

[0062] - les couches barrières sont à base de nitrure de silicium, dopé à l'aluminium (Si_3N_4 : Al) ou à base d'oxyde mixte de zinc et d'étain (SnZnO_x),

[0063] - les couches stabilisantes sont en oxyde de zinc (ZnO).

[0064] Les conditions de dépôt des couches, qui ont été déposées par pulvérisation (pulvérisation dite « cathodique magnétron »), sont résumées dans le tableau 1.

[0065] [Tableaux1]

Tab. 1	Cible employée	Pression de dépôt	Gaz	n 550 nm
Si_3N_4	Si:Al à 92:8 % en poids	$3,2 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar / (Ar + N ₂) à 55 %	2,18
ZnO	Zn:Al à 98:2 % en poids	$1,8 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar / (Ar + O ₂) à 63 %	1,91
SnZnO_x	Sn:Zn (60:40% en poids)	$1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar 39 % - O ₂ 61 %	2,12
TiZrO	TiZrO _x	$2-4 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar 90 % - O ₂ 10 %	2,32
NiCr	Ni (80% at.) : Cr (20% at.)	$2-3 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar à 100 %	-
Ag	Ag	$3 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar à 100 %	-

[0066] At. = atomique

[0067] Le tableau 2 liste les matériaux et les épaisseurs physiques en nanomètres (sauf autre indication) de chaque couche qui constitue les empilements en fonction de leur position vis-à-vis du substrat porteur de l'empilement (dernière ligne en bas du tableau) ainsi que les épaisseurs optiques totales des revêtements antireflets (M1, M2, M3 et M4)

Contre-exemples

- [0068] L'exemple 4 du document WO 2017/006027 est pris comme exemple comparatif 1. L'empilement présente un sous-bloqueur sous la première couche d'Ag, mais le rapport $Ag2/Ag1$ est supérieur à 1,90.
- [0069] L'exemple Inv. AT du document WO 2014/177798 est pris comme exemple comparatif 2. L'empilement ne présente pas de sous-bloqueur sous la première couche d'Ag, ni de couche absorbante dans le premier revêtement diélectrique

[0070] [Tableaux2]

Tab. 2	Inv1	Inv.2	Inv.3	Inv4	Comp1	Comp 2
RD : M4	60,1	60,1	76,9	76,9	92,9	52,4
- TiZrOx	2,0	2,0	5,0	5,0	2,0	
- Si ₃ N ₄	18,5	18,5	18,0	18,0	35,8	20,0
- ZnO	9,5	9,5	7,0	7,0	8,0	6,0
CB : NiCr	1,2	1,0	1,0	1,0	1,2	0,8
CF : Ag3	17,9	20,5	20,6	20,6	17,6	20,7
CB : NiCr	0,4	0,4	0,0	0,0	0,5	0,0
RD : M3	146,6	148,4	144,2	144,2	182,4	123,1
- ZnO	9,9	9,9	7,0	7,0	8,0	6,0
- SnZnO	10,3	10,3	8,0	8,0	/	15,0
- Si ₃ N ₄	42,8	43,7	49,0	49,0	74,5	35,0
- ZnO	10,8	10,8	8,0	8,0	8,0	6,0
CB : NiCr	1,3	1,3	1,0	1,0	0,5	2,5
CF : Ag2	15,7	16,0	16,4	16,4	16,7	16,3
CB : NiCr	0,5	0,5	0,0	0,0	0,5	0,0
RD : M2	119,4	83,2	126,8	126,8	140,4	127,4
- ZnO	10,3	/	8,0	8,0	8,0	6,0
- Si ₃ N ₄	38,3	40,6	47,0	47,0	53,8	51,0
- ZnO	11,2	/	8,0	8,0	8,0	6,0
CB : NiCr	2,1	2,2	1,0	1,0	2,2	1,6
CF : Ag1	9,3	9,2	10,7	10,7	8,1	8,5
CB : NiCr	0,8	0,8	0,5	/	0,5	0,0
RD : M1	95,1	14,0	76,9	76,9	120,1	106,4
ZnO	9,5	/	7,0	7,0	8,0	6,0
NiCr	/	/	/	0,5	/	/
SnZnO	11,4	/	/	/	/	/
Si ₃ N ₄	5,8	6,8	31,0	31,0	51,5	50,0
SiON	25,6	/	/	/	/	/

Substrat (mm)	6	6	6	6	6	6
---------------	---	---	---	---	---	---

[0071] Le tableau 3 suivant résume les caractéristiques liées aux épaisseurs des couches fonctionnelles, des revêtements antireflets et des couches de blocage.

[0072] [Tableaux3]

Tableau 3	Inv1	Inv.2	Inv.3	Inv4	Comp1	Comp 2
Rapport épaisseurs couches fonctionnelles						
- Ag2/Ag1	1,69	1,70	1,53	1,53	2,07	1,92
- Ag3/Ag2	1,14	1,29	1,26	1,26	1,05	1,27
- Ag3/Ag1	1,92	2,24	1,93	1,93	2,17	2,44
Somme épaisseurs des couches fonctionnelles (Ag1 + Ag 2 + Ag3)	42,9	45,6	47,7	47,7	42,4	45,5
Rapport épaisseurs revêtements antireflets						
- AR3/AR2	1,2	1,8	1,1	1,1	1,3	1,0
- AR3/AR4	2,4	2,5	2,9	2,9	2,0	2,3
Somme épaisseur OB1 + OB2 + OB3	4,6	4,5	3,0	3,0	3,9	4,9
Somme épaisseur UB1 + UB2 + UB3	1,7	1,7	0,5	0,5	1,5	0,0

[0073] **II. Performances « contrôle solaire » et colorimétrie**

[0074] Le tableau 4 liste les principales caractéristiques optiques mesurées pour les substrats intégrés dans un double vitrage de structure : verre de 6 mm / espace intercalaire de 16 mm rempli d'argon 90% / verre de 4 mm, l'empilement étant positionné en face 2 (la face 1 du vitrage étant la face la plus à l'extérieur du vitrage, comme habituellement).

[0075] Pour ces doubles vitrages,

[0076] - TL indique : la transmission lumineuse dans le visible en %, mesurée selon l'illuminant D65 à 10° Observateur ;

[0077] - a*T et b*T indiquent les couleurs en transmission a* et b* dans le système LAB mesurées selon l'illuminant D65 à 10° Observateur et mesurées perpendiculairement au vitrage ;

[0078] - RLExt indique : la réflexion lumineuse dans le visible en %, mesurée selon l'illuminant D65 à 10° Observateur du côté de la face la plus à l'extérieur, la face 1 ;

[0079] - a*Rext et b*Rext indiquent les couleurs en réflexion a* et b* dans le système LAB mesurées selon l'illuminant D65 à 10° Observateur du côté de la face la plus à

l'extérieur et mesurées ainsi perpendiculairement au vitrage ;

[0080] - RLint indique : la réflexion lumineuse dans le visible en %, mesurée selon l'illuminant D65 à 10° Observateur du côté de la face la plus à l'intérieur, la face 4 ;

[0081] - a*Rint et b*Rint indiquent les couleurs en réflexion a* et b* dans le système LAB mesurées selon l'illuminant D65 à 10°, observateur du côté de la face la plus à l'intérieur et mesurées ainsi perpendiculairement au vitrage

[0082] - a*g60° et b*g60° indiquent les couleurs en réflexion a* et b* dans le système LAB mesurées selon l'illuminant D65 à 10°. Dans une configuration simple vitrage, l'observateur étant du côté de la face extérieure et positionné à un angle de 60° par rapport à la normale au vitrage .

[0083] [Tableaux4]

Tableau 4	Inv1	Inv.2	Inv.3	Inv4	Comp1	Comp 2
- TL%	59,1	60,0	60,1	60,0	40,0	50,5
- g	29,1	29,1	29,2	29,2	19,0	22,7
- S	2,03	2,06	2,06	2,06	2,11	2,22
- RLext%	11,4	11,6	11,3	11,2	12,0	17,1
- RLint%	14,7	15,4	15,9	15,8	20,0	20,3
Couleur en transmission						
- a*T	-7,0	-6,8	-4,9	-5,0	-5,7	-8,4
- b*T	-2,3	-2,0	-0,6	-0,6	2,0	0,2
Couleur en réflexion ext						
- a*Rext	-1,7	-2,4	-2,5	-1,8	-2,8	-6,3
- b*Rext	-3,8	-5,7	-5,6	-6,2	-9,0	-8,9
Couleur en réflexion int						
- a*Rint	-6,3	-3,0	-6,9	-6,5	-13,2	-7,7
- b*Rint	-1,9	-2,0	1,6	1,5	-13,5	-7,1
Couleur en angle						
a*g60°	1,7	-0,4	0,5	1,1	-1,2	
b*g60°	-2,2	-2,2	-1,1	-1,3	-2,4	

[0084] Selon l'invention, il est possible de réaliser un nouveau vitrage antisolaire, à tremper, ayant de hautes performances thermiques (S environ 2,1), de couleur neutre et dont les couleurs sont stables en angle, c'est-à-dire lorsque l'observateur se déplace de la perpendiculaire au vitrage vers une observation à un angle éloigné de la perpendiculaire.

- [0085] En particulier, les inventeurs ont constaté qu'il est possible d'obtenir des valeurs a^* en réflexion extérieure supérieures à celles des vitrages similaires connus (de l'ordre de l'ordre de -1,7 à -2,5) et des valeurs b^* en transmission inférieures à celles des vitrages similaires connus (de l'ordre de -0,6 à -2,3 ...) tout en conservant une haute sélectivité de l'ordre de 2,1, pour une transmission de l'ordre de 60%.
- [0086] Les vitrages selon l'invention offrent donc une bonne protection solaire dans une gamme de transmissions lumineuses particulièrement adaptée pour équiper des bâtiments exposés à un ensoleillement moyennement élevé.
- [0087] La combinaison des différentes caractéristique revendiquées a également permis de diminuer le flou apparaissant après traitement thermique.

Revendications

- [Revendication 1] Substrat transparent comprenant un empilement de couches minces comportant successivement à partir du substrat une alternance d'au moins trois couches métalliques fonctionnelles, notamment de couches fonctionnelles à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et d'au moins quatre revêtements antireflets, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements antireflets, chaque revêtement antireflet comportant au moins une couche diélectrique, caractérisé en ce que :
- les épaisseurs des trois premières couches métalliques fonctionnelles en partant du substrat augmentent en fonction de l'éloignement du substrat,
 - l'empilement comporte
 - au moins une couche absorbante dans le premier revêtement antireflet, ou
 - une sous-couche de blocage directement au contact de la première couche métallique fonctionnelle,
 - le rapport de l'épaisseur physique de la deuxième couche fonctionnelle sur l'épaisseur physique de la première couche fonctionnelle (Ag2/Ag1) est compris entre 1,35 et 1,90 en incluant ces valeurs, de préférence entre 1,45 et 1,75 de préférence entre 1,55 et 1,65, en incluant ces valeurs,
 - la troisième couche métallique fonctionnelle présente une épaisseur physique comprise entre 17,5 et 24,0 nm.
- [Revendication 2] substrat selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la au moins une couche absorbante ou la sous-couche de blocage est choisie parmi les couches métalliques à base d'un métal ou d'un alliage métallique, les couches de nitrure métallique et les couches d'oxynitrure métallique, de préférence, d'un ou plusieurs éléments choisis parmi le titane, le nickel, le chrome et le niobium, et de manière encore préférée parmi les couches de Ti, TiN, Nb, NbN, Ni, NiN, Cr, CrN, NiCr, NiCrN.
- [Revendication 3] Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur de la au moins une couche absorbante ou la sous-couche de blocage est comprise de 0,1 et 2,0 nm, de préférence entre 0,3 et 1,5 nm.
- [Revendication 4] Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, ca-

- ractérisé en ce que l'empilement comporte une alternance de trois couches métalliques fonctionnelles et de quatre revêtements antireflets.
- [Revendication 5] Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première couche métallique fonctionnelle présente une épaisseur physique comprise entre 6 et 11 nm, de préférence entre 7 et 10 nm, et de manière encore préférée entre 8,5 et 9,5 nm, en incluant ces valeurs.
- [Revendication 6] Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la deuxième couche métallique fonctionnelle présente une épaisseur physique comprise entre 12 et 17 nm, de préférence entre 13 et 16,5 nm en incluant ces valeurs.
- [Revendication 7] Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la troisième couche métallique fonctionnelle présente une épaisseur physique comprise entre 17,8 et 23,0 nm, de préférence entre 18,0 et 22,0 nm, en incluant ces valeurs.
- [Revendication 8] Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que chaque couche métallique fonctionnelle est au contact d'au moins une couche de blocage.
- [Revendication 9] Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que chaque couche métallique fonctionnelle est au contact d'une sous-couche de blocage dénommée en fonction de la position par rapport au substrat, première, deuxième et troisième sous-couche de blocage.
- [Revendication 10] Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les trois premières couches métalliques fonctionnelles correspondant à la première, la deuxième, et la troisième couche fonctionnelle métallique définies en partant du substrat et satisfont la caractéristique suivante :
- le rapport de l'épaisseur de la troisième couche métallique sur l'épaisseur de la deuxième couche métallique fonctionnelle ($Ag3/Ag2$) est supérieur à 1,05, de préférence compris entre 1,10 et 1,50...
- [Revendication 11] Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les trois premières couches métalliques fonctionnelles correspondant à la première, la deuxième, et la troisième couche fonctionnelle métallique définies en partant du substrat et satisfont la caractéristique suivante :
- le rapport de l'épaisseur de la troisième couche métallique sur l'épaisseur de la première couche métallique fonctionnelle ($Ag3/Ag1$)

est compris entre 1,50 et 2,40, de préférence entre 1,60 et 2,30 en incluant ces valeurs

- [Revendication 12] Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les revêtements antireflets correspondant au premier, au deuxième et au troisième revêtement antireflet définis en partant du substrat présentent un rapport ($M3/M2$) de l'épaisseur optique du troisième revêtement sur l'épaisseur optique du deuxième revêtement qui est compris entre 0,9 et 2,2 en incluant ces valeurs, de préférence entre 1,0 et 2,0.
- [Revendication 13] Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les revêtements antireflets comprennent au moins une couche diélectrique à base d'oxyde ou de nitrure d'un ou plusieurs éléments choisis parmi le silicium, l'aluminium, l'étain, le zinc.
- [Revendication 14] Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que chacun des revêtements antireflets comporte au moins une couche diélectrique à fonction barrière à base de composés de silicium choisis parmi les oxydes tels que SiO_2 , les nitrures de silicium Si_3N_4 et les oxynitrures SiO_xN_y , éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium.
- [Revendication 15] Substrat selon l'une quelconque des revendications précédente, caractérisé en ce que chaque revêtement antireflet comporte au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante à base d'oxyde cristallisé, notamment à base d'oxyde de zinc, éventuellement dopé à l'aide d'au moins un autre élément, comme l'aluminium.
- [Revendication 16] Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend un empilement défini en partant du substrat transparent comprenant :
- un premier revêtement antireflet comprenant au moins une couche diélectrique à fonction barrière et au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante,
 - une première sous-couche de blocage,
 - une première couche fonctionnelle,
 - une première sur-couche de blocage,
 - un deuxième revêtement antireflet comprenant au moins une couche diélectrique à fonction barrière et au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante,
 - une deuxième couche fonctionnelle,
 - une deuxième sur-couche de blocage,

- un troisième revêtement antireflet comprenant au moins une couche diélectrique à fonction barrière et au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante,
- une troisième couche fonctionnelle,
- une troisième sur-couche de blocage,
- un quatrième revêtement antireflet comprenant au moins une couche diélectrique à fonction stabilisante et au moins une couche diélectrique à fonction barrière.

[Revendication 17]

Vitrage comprenant un substrat transparent selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en qu'il est sous forme d'un double vitrage, d'un vitrage feuilleté, d'un vitrage asymétrique ou d'un vitrage multiple du type double vitrage.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2103751 FA 893189**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **10-12-2021**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2020021033 A1	30-01-2020	EP 3826973 A1	02-06-2021
		FR 3084356 A1	31-01-2020
		WO 2020021033 A1	30-01-2020

WO 2020089545 A1	07-05-2020	BR 112021005766 A2	22-06-2021
		CO 2021007012 A2	19-08-2021
		EP 3873863 A1	08-09-2021
		FR 3087767 A1	01-05-2020
		KR 20210084496 A	07-07-2021
		WO 2020089545 A1	07-05-2020

WO 2019171002 A1	12-09-2019	CA 3091699 A1	12-09-2019
		EP 3762342 A1	13-01-2021
		FR 3078653 A1	13-09-2019
		US 2021017071 A1	21-01-2021
		WO 2019171002 A1	12-09-2019
