



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1009686A3

NUMERO DE DEPOT : 09500418

Classif. Internat. : C03C

Date de délivrance le : 01 Juillet 1997

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 09 Mai 1995 à 10H20 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : GLAVERBEL
Chaussée de la Hulpe 166, B-1170 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : VANDENBERGHEN Lucienne, GLAVERBEL Centre R. & D., Rue de l'Aurore 2 - B 6040 Jumet.

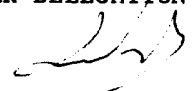
un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : VERRE GRIS SODO-CALCIQUE.

INVENTEUR(S) : Dupont Camille, rue Arthur Oleffe 47, B-6211 Heppignies (BE); D'Hont Daniel, rue des Carrières 8, B-7810 Maffle (BE)

PRIORITE(S) 11.05.94 LU LUA 88846

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 01 Juillet 1997
PAR DELEGATION SPECIALE :


L. WUYTS
CONSEILLER

Verre gris sodo-calcique

La présente invention concerne un verre coloré gris sodo-calcique composé de constituants principaux, formateurs de verre et d'agents colorants.

L'expression "verre sodo-calcique" est utilisée ici dans le sens large et concerne tout verre qui contient les constituants suivants (pourcentages en poids):

5		SiO_2	60 à 75 %
		Na_2O	10 à 20 %
		CaO	0 à 16 %
		K_2O	0 à 10 %
10		MgO	0 à 10 %
		Al_2O_3	0 à 5 %
		BaO	0 à 2 %
		$\text{BaO} + \text{CaO} + \text{MgO}$	10 à 20 %
		$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	10 à 20 %.

15 Ce type de verre trouve un très large usage dans le domaine des vitrages pour le bâtiment ou l'automobile, par exemple. On le fabrique couramment sous forme de ruban par le procédé d'étirage ou de flottage. un tel ruban peut être découpé sous forme de feuilles qui peuvent ensuite être bombées ou subir un traitement de renforcement des propriétés mécaniques, par exemple, 20 une trempe thermique.

Lorsqu'on parle des propriétés optiques d'une feuille de verre, il est en général nécessaire de rapporter ces propriétés à un illuminant standard. Dans la présente description, on utilise 2 illuminants standards. L'illuminant C et l'illuminant A définis par la Commission Internationale de l'Eclairage (C.I.E.). 25 L'illuminant C représente la lumière du jour moyenne ayant une température de couleur de 6700 K. Cet illuminant est surtout utile pour évaluer les propriétés optiques des vitrages destinés au bâtiment. L'illuminant A représente le rayonnement d'un radiateur de Planck à une température d'environ 2856 K. Cet illuminant représente la lumière émise par des phares de voiture et est 30 essentiellement destiné à évaluer les propriétés optiques des vitrages destinés à l'automobile. La Commission Internationale de l'Eclairage a également publié un document intitulé "Colorimétrie, Recommandations Officielles de la C.I.E." (mai

1970) qui décrit une théorie selon laquelle les coordonnées colorimétriques pour la lumière de chaque longueur d'onde du spectre visible sont définies de manière à pouvoir être représentées sur un diagramme ayant des axes orthogonaux x et y appelé le diagramme trichromatique C.I.E. Ce diagramme trichromatique montre le lieu représentatif de la lumière de chaque longueur d'onde (exprimée en nanomètres) du spectre visible. Ce lieu est appelé "spectrum locus" et la lumière dont les coordonnées se placent sur ce spectrum locus est dite posséder 100 % de pureté d'excitation pour la longueur d'onde appropriée. Le spectrum locus est fermé par une ligne appelée ligne des pourpres qui joint les points du spectrum locus dont les coordonnées correspondent aux longueurs d'onde 380 nm (violet) et 780 nm (rouge). La surface comprise entre le spectrum locus et la ligne des pourpres est celle disponible pour les coordonnées trichromatiques de toute lumière visible. Les coordonnées de la lumière émise par l'illuminant C, par exemple, correspondent à $x = 0,3101$ et $y = 0,3163$. Ce point C est considéré comme représentant de la lumière blanche et de ce fait a une pureté d'excitation égale à zéro pour toute longueur d'onde. Des lignes peuvent être tirées depuis le point C vers le spectrum locus à toute longueur d'onde désirée et tout point situé sur ces lignes peut être défini non seulement par ses coordonnées x et y , mais aussi en fonction de la longueur d'onde correspondant à la ligne sur laquelle il se trouve et de sa distance depuis le point C rapportée à la longueur totale de la ligne de longueur d'onde. Dès lors, de la lumière transmise par une feuille de verre coloré peut être décrite par sa longueur d'onde dominante et sa pureté d'excitation exprimée en pourcent.

En fait, les coordonnées C.I.E. de lumière transmise par une feuille de verre coloré dépendront non seulement de la composition du verre mais aussi de son épaisseur. Dans la présente description, ainsi que dans les revendications, toutes les valeurs des coordonnées trichromatiques (x , y), de la pureté d'excitation P , de la longueur d'onde dominante λ_D de la lumière transmise, et du facteur de transmission lumineuse du verre (TL) sont calculées à partir de la transmission spécifique interne (TSI) d'une feuille de verre de 5 mm d'épaisseur. La transmission spécifique interne d'une feuille de verre est régie uniquement par l'absorption du verre et peut être exprimée par la loi de Beer-Lambert: $TSI = e^{-EA}$ où A est le coefficient d'absorption du verre (en cm^{-1}) et E l'épaisseur du verre (en cm). En première approximation, TSI peut également être représenté par la formule

$$(I_3 + R_2) / (I_1 - R_1)$$

où I_1 est l'intensité de la lumière visible incidente à une première face de la feuille de verre, R_1 est l'intensité de la lumière visible réfléchiée par cette face, I_3 est

l'intensité de la lumière visible transmise à partir de la seconde face de la feuille de verre et R_2 est l'intensité de la lumière visible réfléchie vers l'intérieur de la feuille par cette seconde face.

Dans la description qui suit ainsi que dans les revendications, on

5 utilise encore:

- la transmission lumineuse totale pour l'illuminant A, mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TLA4). Cette transmission totale est le résultat de l'intégration entre les longueurs d'onde de 380 et 780 nm de l'expression: $\sum T_\lambda \cdot E_\lambda \cdot S_\lambda / \sum E_\lambda \cdot S_\lambda$ dans laquelle T_λ est la transmission à la longueur d'onde λ , E_λ est la distribution spectrale de l'illuminant A et S_λ est la sensibilité de l'oeil humain normal en fonction de la longueur d'onde λ .
- la transmission énergétique totale, mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TE4). Cette transmission totale est le résultat de l'intégration entre les longueurs d'onde 300 et 2150 nm de l'expression: $\sum T_\lambda \cdot E_\lambda / \sum E_\lambda$ dans laquelle E_λ est la distribution énergétique spectrale du soleil à 30° au dessus de l'horizon.
- la transmission totale dans l'ultra-violet, mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TUVT4). Cette transmission totale est le résultat de l'intégration entre 280 et 380 nm de l'expression: $\sum T_\lambda \cdot U_\lambda / \sum U_\lambda$ dans laquelle U_λ est la distribution spectrale du rayonnement ultra-violet ayant traversé l'atmosphère, déterminée dans la norme DIN 67507.

La présente invention concerne en particulier des verres gris foncé à nuance bleutée. Lorsque la courbe de transmission d'une substance transparente ne varie pratiquement pas en fonction de la longueur d'onde visible, cette substance est qualifiée de "gris neutre". Dans le système C.I.E., elle ne possède pas de longueur d'onde dominante et sa pureté d'excitation est nulle. Par extension, on considère comme gris, un corps dont la courbe spectrale est relativement plate dans le domaine visible mais présente néanmoins des faibles bandes d'absorption, permettant de définir une longueur d'onde dominante et une pureté faible mais non nulle. La pureté d'excitation du verre gris conforme à la présente invention est inférieure à 12 %, de préférence inférieure à 5%. Le verre gris selon la présente invention a de préférence une longueur d'onde dominante entre 460 et 500 nm, correspondant à une nuance bleutée. Le verre a une teinte gris foncé correspondant à un facteur de transmission lumineuse inférieur à 30 %.

35 Les verres gris sont généralement choisis pour leurs propriétés protectrices vis à vis du rayonnement solaire et leur emploi dans le bâtiment est connu, surtout dans les pays à fort ensoleillement. Les verres gris sont aussi utilisés dans les balustrades de terrasses ou de cage d'escalier ainsi que pour vitrer

partiellement certains véhicules ou compartiments de chemin de fer pour mettre leur contenu à l'abri des regards. Pour illustrer ces vitrages connus, on peut citer le brevet français 2.082.459 au nom de la Compagnie de Saint-Gobain. Selon ce brevet, on recommande la formation d'un verre ayant une transmission de l'énergie solaire totale inférieure à 50 % dont le facteur de luminance Y est compris entre 35 et 55 % lorsque ce verre est pris sous une épaisseur de 2 à 12 mm (le facteur de luminance Y correspond au facteur TL utilisé dans la présente description). En particulier, pour du verre gris, le facteur de luminance Y est compris entre 35 et 45 % afin d'assurer un compromis entre une protection solaire efficace et une luminosité suffisante par temps sombre. Un tel verre convient pour un usage architectural dans des régions tempérées mais est insuffisant lorsqu'il s'agit d'obtenir des vitrages plus absorbants, notamment lorsqu'il faut protéger l'intérieur d'une voiture munie d'un toit ouvrant vitré, vis à vis du rayonnement solaire ou de l'éblouissement par les phares, la nuit.

La présente invention concerne un verre gris foncé spécialement approprié pour son placement dans les toits ouvrants de voiture.

La présente invention fournit un verre coloré gris sodo-calcique composé de constituants principaux, formateurs de verre et d'agents colorants, caractérisé en ce que les éléments fer, selenium, cobalt, chrome sont présents en tant qu'agents colorants, en quantité correspondant aux proportions suivantes (exprimées en pourcentage en poids du verre sous la forme indiquée)

	Fe_2O_3	0,5 à 0,9 %
	Co	0,012 à 0,025 %
	Se	0,0025 à 0,010 %
25	Cr_2O_3	0,005 à 0,020 %

et les proportions des agents colorants étant telles que le verre présente les propriétés suivantes, en transmission:

facteur de transmission lumineuse (TL)	moins de 30 %
pureté d'excitation (P)	moins de 12 %.

Nous avons été surpris de découvrir qu'un tel verre gris foncé pouvait être obtenu avec des agents colorants dont la nature et la concentration sont semblables à ceux revendiqués par le brevet français 2.082.459. En effet, celui-ci enseigne que dans un verre sodo-calcique, la présence des agents colorants fer, cobalt, selenium, chrome dans les proportions suivantes:

35	Fe_2O_3	0,2 à 1 %
	CoO	0,003 à 0,03 %
	Se	0 à 0,010 %

Cr_2O 0,003 à 0,020 %

conduit à un verre gris dont le facteur de luminance se situe entre 35 et 45 % (plus de 40% selon les exemples), donc, un facteur de transmission TL nettement au delà de 30 %.

5 En fait, on peut produire du verre ayant à peu près une coloration similaire en utilisant du nickel comme principal agent colorant. La présence de nickel présente cependant des inconvénients, spécialement lorsque le verre doit être produit par le procédé de flottage. Dans le procédé de flottage, un ruban de verre chaud est acheminé le long de la surface d'un bain d'étain fondu de sorte
10 que ses faces soient planes et parallèles. Afin d'éviter l'oxydation de l'étain à la surface du bain, ce qui conduirait à l'entraînement d'oxyde d'étain par le ruban, on maintient une atmosphère réductrice au-dessus du bain. Lorsque le verre contient du nickel, celui-ci est partiellement réduit par l'atmosphère surmontant le bain d'étain donnant naissance à un voile dans le verre produit. De plus, le nickel
15 présent dans le verre peut former du sulfure NiS . Ce sulfure existe sous diverses formes cristallines, stables dans des domaines de températures différents, et dont les transformations l'une en l'autre créent des problèmes lorsque le verre doit être renforcé par un traitement de trempe thermique, comme c'est le cas dans le domaine de l'automobile et aussi pour certains vitrages du bâtiment (balcons, allèges, ...). Le verre conforme à l'invention qui ne contient pas de nickel est donc
20 particulièrement bien adapté à la fabrication par le procédé de flottage ainsi qu'à un usage architectural ou dans le domaine des véhicules automobiles ou autres.

La présence combinée des agents colorants fer, cobalt, sélénium et chrome permet de régler les propriétés optiques et énergétiques du verre gris
25 selon l'invention. Les effets des différents agents colorants envisagés individuellement, pour l'élaboration d'un verre sont les suivants (selon "Le Verre" de H. Scholtze - traduit par J. Le Dû - Institut du Verre - Paris):

Fer: Le fer est en fait présent dans la plupart des verres existant sur le marché, soit en tant qu'impureté, soit introduit délibérément en tant qu'agent
30 colorant. La présence de Fe^{3+} confère au verre une légère absorption de la lumière visible de faible longueur d'onde (410 et 440 nm) et une très forte bande d'absorption dans l'ultra-violet (bande d'absorption centrée sur 380 nm), tandis que la présence d'ions Fe^{2+} provoque une forte absorption dans l'infra-rouge (bande d'absorption centrée sur 1050 nm). Les ions ferriques donnent au verre
35 une légère coloration jaune, tandis que les ions ferreux donnent une coloration bleu-vert plus prononcée.

Sélénium: Le cation Se^{4+} n'a pratiquement pas d'effet colorant, tandis que l'élément non chargé Se^0 donne une coloration rose. L'anion Se^{2-}

forme un chromophore avec les ions ferriques présents et confère de ce fait une couleur brun-rouge au verre.

5 Cobalt: Le groupe $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4$ produit une coloration bleu intense avec une longueur d'onde dominante quasi opposée à celle donnée par le chromophore fer-sélénium.

Chrome: La présence du groupe $\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6$ donne naissance à des bandes d'absorption à 650 nm et donne une couleur vert clair. Une oxydation plus poussée donne naissance au groupe $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4$ qui provoque une bande d'absorption très intense à 365 nm et donne une coloration jaune.

10 Les propriétés énergétiques et optiques d'un verre contenant ces différents agents colorants résulte donc d'une interaction complexe entre ceux-ci, chacun de ces agents colorants ayant un comportement qui dépend fortement de son état rédox et donc, de la présence d'autres éléments susceptibles d'influencer cet état.

15 Nous avons constaté que les proportions en agents colorants cobalt, sélénium et chrome se situant entre les limites définies ci-dessus, permettent d'atteindre une transmission lumineuse totale, évaluée pour l'illuminant A (TLA4), la plus faible possible compte tenu de la teneur maximale de 0,9 % en fer (évalué sous forme Fe_2O_3). Le verre selon l'invention possède de
20 préférence, une transmission lumineuse totale TLA4 comprise entre 10 et 35% ce qui le rend particulièrement utile pour éviter l'éblouissement par la lumière des phares d'automobiles lorsqu'il est utilisé pour des vitrages latéraux, arrière ou dans le toit de véhicules. Lorsque la proportion de cobalt est inférieure aux limites définies ci-dessus, par exemple 100 ppm, et que la proportion de chrome
25 est inférieure aux limites définies ci-dessus, par exemple 35 ppm, nous avons découvert que le facteur de transmission lumineuse (TL) augmente, par exemple jusqu'à 33% ou davantage.

La présence des agents colorants fer et sélénium dans les limites définies ci-dessus permet d'atteindre une absorption importante dans le domaine
30 ultra-violet. Le verre conforme à l'invention possède de préférence une transmission totale dans le domaine ultra-violet (TUVT4) inférieure à 14 %. Cette propriété est particulièrement avantageuse dans le domaine automobile. La faible transmission du rayonnement ultra-violet permet d'éviter le vieillissement et la décoloration des garnitures intérieurs des véhicules.

35 La faible teneur en chrome du verre conforme à l'invention limite favorablement le phénomène d'oxydation du fer dans le verre. Cette faible teneur permet de conserver un maximum de fer sous forme bivalente, ce qui confère au

verre une absorption élevée du rayonnement infra-rouge. La transmission énergétique totale du verre (TE4) est de préférence comprise entre 20 et 40 %.

La nuance bleutée du verre est essentiellement liée à la combinaison des agents cobalt et selenium.

5 Dans une forme particulièrement préférée de l'invention, le verre coloré gris se caractérise par la présence des agents colorants en une quantité correspondant aux proportions suivantes (exprimées en pourcentage en poids du verre sous la forme indiquée)

	Fe_2O_3	0,57 à 0,70 %
10	Co	0,017 à 0,020 %
	Se	0,005 à 0,008 %
	Cr_2O_3	0,016 à 0,020 %

et les proportions des agents colorants étant telles que le verre présente les propriétés suivantes, en transmission:

15 facteur de transmission lumineuse (TL) compris entre 16 et 22 %
pureté d'excitation (P) moins de 6 %.

Dans ces limites préférées, il est possible de former un verre dont la transmission lumineuse totale pour l'illuminant A (TLA4) est comprise entre 20 et 25 %, la transmission énergétique totale (TE4) est comprise entre 30 et 35 %.

20 Le verre correspondant à la gamme de concentration en agents colorants plus restreinte définie ci-dessus est particulièrement performant puisqu'il réunit des propriétés de transmission énergétique et lumineuse faibles ce qui le rend parfaitement adéquat pour être placé dans des toits ouvrants de véhicule ou dans des bâtiments situés dans des pays à fort ensoleillement. Dans son utilisation architecturale, il combine ses qualités esthétiques à une importante économie d'énergie liée à une moindre sollicitation des systèmes de conditionnement d'air.

25 Un tel verre est utilisé de préférence sous forme de feuilles ayant une épaisseur de 4 ou 5 mm pour la fabrication de toits ouvrants d'automobiles, de 3 mm pour les vitres latérales et lunette arrière de véhicules et des épaisseurs de plus de 4 mm dans le bâtiment.

30 Les verres selon la présente invention peuvent être fabriqués par des procédés traditionnels. En tant que matières premières, on peut utiliser des matières naturelles, du verre recyclé, des scories ou une combinaison de ces matières. Les colorants ne sont pas nécessairement ajoutés dans la forme indiquée, mais cette manière de donner les quantités d'agents colorants ajoutées, en équivalents dans les formes indiquées, répond à la pratique courante. En pratique, le fer est ajouté sous forme de potée, le cobalt est ajouté sous forme de sulfate hydraté, tel que $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le selenium est ajouté

sous forme élémentaire ou sous forme de selenite tel que Na_2SeO_3 ou ZnSeO_3 , et le chrome est ajouté sous forme de bichromate tel que $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. D'autres éléments sont parfois présents en tant qu'impuretés dans les matières premières utilisées pour fabriquer le verre selon l'invention (par exemple de l'oxyde de manganèse dans des proportions de l'ordre de 50 ppm), que ce soit dans les matières naturelles, dans le verre recyclé ou dans les scories, mais lorsque la présence de ces impuretés ne confère pas au verre des propriétés hors des limites définies ci-dessus, ces verres sont considérés comme conformes à la présente invention.

Dans une autre forme avantageuse de l'invention, le verre gris est associé à un revêtement d'oxyde(s) métallique(s), par exemple un revêtement composé d'oxyde de titane, d'oxyde d'étain, d'oxyde de fer, d'oxyde de cobalt, d'oxyde de chrome ou d'un mélange de ceux-ci.

Un verre portant un tel revêtement possède de préférence, pour une épaisseur de 4 mm,

un facteur de transmission lumineuse (illuminant C)	de moins de 15 %
un facteur de transmission énergétique	de moins de 25 %
une transmission totale pour l'ultra-violet	de moins de 5 %.

Un tel verre présente des propriétés optiques et énergétiques qu'il est difficile d'obtenir uniquement avec un verre coloré dans la masse: ces faibles transmissions ne peuvent s'atteindre normalement qu'avec des quantités très importantes de fer qui rendent la composition vitrifiable difficile à fondre.

La présente invention sera illustrée par les exemples spécifiques de compositions selon l'invention qui suivent.

EXEMPLES 1 A 8

Le tableau I donne la composition de base du verre ainsi que les constituants de la charge vitrifiable à fondre pour produire les verres selon l'invention (les quantités étant exprimées en kilogrammes par tonne de charge vitrifiable). Le tableau II donne les colorants à ajouter à la charge (les quantités étant exprimées en kilogrammes pour une tonne de matières premières vitrifiables). Les tableaux IIIa et IIIb donnent les proportions en poids des agents colorants dans le verre produit. Ces proportions sont déterminées par fluorescence X du verre et converties en l'espèce moléculaire indiquée. Les tableaux IIIa et IIIb donnent encore les propriétés optiques et énergétiques répondant aux définitions données dans la présente description. Dans ces tableaux, "TL x mm" a la même définition que "TL", mais à l'épaisseur indiquée, et non à 5 mm.

L'exemple 7 se rapporte à un verre conforme à l'exemple 5 sur lequel on a déposé une couche d'oxydes de fer, de cobalt et de chrome. Une telle couche a une épaisseur comprise entre 35 et 45 nm. Elle contient, en proportions pondérales, 62 % d'oxyde de cobalt, 26 % d'oxyde de fer et 12 % d'oxyde de chrome. Une telle couche s'obtient aisément par pyrolyse de réactifs organo-métalliques tels que des acétylacétonates, sur le ruban de verre alors qu'il est encore à température très élevée, à sa sortie d'une cuve de flottage.

L'exemple 8 se rapporte à un verre conforme à l'exemple 5 sur lequel on a déposé une couche d'oxyde de titane ayant une épaisseur comprise entre 45 et 50 nm. Cette couche est déposée par pyrolyse, sur le verre chaud, d'un composé organique de titane.

TABLEAU I: VERRE DE BASE

15 Analyse du verre de base

	SiO ₂	72,0 %
	Al ₂ O ₃	0,8 %
	CaO	8,8 %
	MgO	4,2 %
20	Na ₂ O	14,1 %
	K ₂ O	0,1 %

Constituants du verre de base

25	Sable	571,3
	Feldspath	29,6
	Chaux	35,7
	Dolomie	162,1
	Na ₂ CO ₃	181,1
30	Sulfate	10,1
	Nitrate	10,1

TABLEAU II

Exemple n°	1	2	3	4	5	6	
Colorants (kg) calculés sous la forme:							
5	Fe ₂ O ₃	4,77	4,94	5,19	4,66	4,85	4,81
	CoO	0,18	0,18	0,19	0,18	0,19	0,19
	Se	0,07	0,07	0,11	0,12	0,17	0,15
	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,29	0,28	0,27	0,31	0,29	0,31
Agents colorants (quantité en poids dans le verre) calculé sous la forme:							
10	Fe ₂ O ₃ (%)	0,581	0,602	0,632	0,567	0,59	0,585
	Co (ppm)	175	174	182	170	184	182
	Se (ppm)	34	32	54	59	86	76
	Cr ₂ O ₃ (ppm)	181	174	170	194	183	193

TABLEAU IIIa

15	Exemple n°	1	2	3	4
	Propriétés du verre				
	TL (%)	24,1	24,4	20,9	21,7
	P(%)	11,6	10,8	5,6	4,9
	λD (nm)	480,6	481,1	481,6	481,0
20	TLA4 (%)	28,6	28,7	25,7	26,3
	TE4 (%)	35,9	35,1	32,8	33,9
	TUVT4 (%)	11,8	10,6	7,3	10,9
	TL 4 mm (%)	31,7	32,0	28,3	29,0
	TL 6 mm (%)	18,6	18,9	15,7	16,3
25	TL 12 mm (%)	3,8	3,9	2,7	2,9
	Exemple n°	5	6	7	8
	Propriétés du verre				
	TL (%)	19,8	17,8	7,8	13,3
30	P(%)	0,13	0,8	12,4	5,5
	λD (nm)	494,7	478,2	580,4	578,9
	TLA4 (%)	25,0	22,9	-	-
	TE4 (%)	36,9	33,0	24,0	31,5
	TUVT4 (%)	6,0	6,2	1,9	3,9
35	TL 4 mm (%)	27,6	24,9	10,7	18,4
	TL 6 mm (%)	15,1	13,0	5,7	9,7
	TL 12 mm (%)	2,5	1,8	0,9	1,5

EXEMPLES 9 ET 10

Selon la procédure décrite vis-à-vis des exemples 1 à 8 ci-dessus, on fabrique les verres suivants et on en teste les propriétés, qui sont telles que
 5 montrées dans le tableau IV ci-dessous. L'exemple 10 se rapporte à un verre conforme à l'exemple 9, sur lequel une couche d'oxydes de fer, de cobalt et de chrome a été déposée comme on l'a décrit en se rapportant à l'exemple 7 ci-dessus.

TABLEAU IV

10 Constituants du verre de base

	Sable	587
	Dolomie	201
	Na ₂ CO ₃	172
	Al(OH) ₃	20
15	Sulfate	10
	Nitrate	10
	Agents colorants	
	Fe ₂ O ₃	5,50
	CoO	0,20
20	Se	0,11
	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,30

Exemple n°		9	10
25	Agents colorants		
	Fe ₂ O ₃ (%)	0,655	0,655
	CoO (ppm)	187	187
	Se (ppm)	58	58
	Cr ₂ O ₃ (ppm)	190	190
30	TL (%)	17,2	6,3
	P (%)	3,2	9,1
	λD (nm)	479,0	579,7
	TLA4 (%)	22,3	-
	TE4 (%)	30,9	17,9
35	TUVT4 (%)	7,1	1,5
	TL 4 mm (%)	-	24,9

REVENDEICATIONS

1. Verre coloré gris sodo-calcique composé de constituants principaux, formateurs de verre et d'agents colorants, caractérisé en ce que les éléments fer, selenium, cobalt, chrome sont présents en tant qu'agents colorants, en quantité correspondant aux proportions suivantes (exprimées en pourcentage en poids du verre sous la forme indiquée)

Fe_2O_3	0,5 à 0,9 %
Co	0,012 à 0,025 %
Se	0,0025 à 0,010 %
Cr_2O	0,005 à 0,020 %

- et les proportions des agents colorants étant telles que le verre présente les propriétés suivantes, en transmission:

facteur de transmission lumineuse (TL)	moins de 30 %
pureté d'excitation (P)	moins de 12 %.

2. Verre coloré selon la revendication 1, caractérisé en ce que la transmission lumineuse totale, mesurée pour une épaisseur de verre de 4 mm, avec l'illuminant A (TLA4), est comprise entre 10 et 35 %.

3. Verre coloré selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la transmission énergétique totale, mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TE4), est comprise entre 20 et 40 %.

4. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il présente une longueur d'onde dominante comprise entre 460 et 500 nm.

5. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la transmission totale dans le domaine ultra-violet, mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TUVT4), est inférieure à 14 %.

6. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les agents colorants sont présents en une quantité correspondant aux proportions suivantes (exprimées en pourcentage en poids du verre sous la forme indiquée)

Fe_2O_3	0,57 à 0,70 %
Co	0,017 à 0,020 %
Se	0,005 à 0,008 %
Cr_2O	0,016 à 0,020 %

- et les proportions des agents colorants étant telles que le verre présente les propriétés suivantes, en transmission:

facteur de transmission lumineuse (TL) compris entre 16 et 22 %
 pureté d'excitation (P) moins de 6 %.

5 7. Verre coloré selon la revendication 6, caractérisé en ce que la transmission lumineuse totale, mesurée pour une épaisseur de verre de 4 mm, avec l'illuminant A (TLA4), est comprise entre 20 et 25 %.

8. Verre coloré selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que la transmission énergétique totale, mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TE4), est comprise entre 30 et 35 %.

10 9. Verre coloré selon une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme de feuille.

10. Verre coloré selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il porte un revêtement constitué d'au moins un oxyde métallique.

11. Verre coloré selon la revendication 10, caractérisé en ce que la feuille de verre revêtue présente, pour une épaisseur de 4 mm,
 15 un facteur de transmission lumineuse (illuminant C) de moins de 15 %
 un facteur de transmission énergétique de moins de 25%
 une transmission totale pour l'ultra-violet de moins de 5 %.

12. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce qu'il est placé dans un toit ouvrant pour automobile.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 5590
BE 9500418

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 536 049 (SAINT GOBAIN VITRAGE) 7 Avril 1993 * le document en entier * ---	1-4,9	C03C4/02
X	US-A-5 023 210 (KRUMWIEDE JOHN F ET AL) 11 Juin 1991 * le document en entier * ---	1-7	
D,X	FR-A-2 082 459 (SAINT GOBAIN) 10 Décembre 1971 * revendication 1 * ---	1	
A	EP-A-0 349 909 (PPG INDUSTRIES INC) 10 Janvier 1990 * le document en entier * ---	1-9,12	
A	EP-A-0 482 535 (PPG INDUSTRIES INC) 29 Avril 1992 * page 8 - page 10 * -----	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C03C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 Novembre 1996		LIBBERECHT, E	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 5590
BE 9500418

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

12-11-1996

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0536049	07-04-93	FR-A- 2682101	09-04-93
		CA-A- 2097189	04-04-93
		CZ-A- 9301210	18-05-94
		WO-A- 9307095	15-04-93
		JP-T- 6503300	14-04-94
		PL-A- 299429	21-03-94
		SK-A- 70593	06-10-93
		US-A- 5545596	13-08-96
US-A-5023210	11-06-91	AU-B- 626124	23-07-92
		AU-A- 6396390	09-05-91
		JP-A- 3153543	01-07-91
		JP-B- 6049593	29-06-94
FR-A-2082459	10-12-71	BE-A- 764352	16-09-71
		CA-A- 976740	28-10-75
		DE-A- 2112582	30-09-71
		GB-A- 1352189	08-05-74
		US-A- 4104076	01-08-78
EP-A-0349909	10-01-90	US-A- 4873206	10-10-89
		AU-B- 596334	26-04-90
		AU-A- 3658789	11-01-90
		CA-A- 1331630	23-08-94
		DE-D- 68920784	09-03-95
		DE-T- 68920784	31-08-95
		ES-T- 2070147	01-06-95
		JP-C- 1830255	15-03-94
		JP-A- 2064038	05-03-90
EP-A-0482535	29-04-92	CA-A, C 2052142	26-04-92
		DE-D- 69111558	31-08-95
		DE-T- 69111558	21-03-96
		ES-T- 2077763	01-12-95
		JP-A- 4275943	01-10-92
		JP-B- 7029813	05-04-95
		KR-B- 9402025	14-03-94
		US-A- 5393593	28-02-95