

Brevet N°

87 2 4 6

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

BL 4111

du 17 juin 1988

Titre délivré

08 MARS 1989



Monsieur le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes Service de la Propriété Intellectuelle LUXEMBOURG

17.12.88 aj. 6 m.

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite : GLAVERBEL

Chaussée de la Hulpe 166, B-1170 - BRUXELLES

Représentée par : E.T. FREYLINGER & E. MEYERS, Ing. cons. en P.I.

46, rue du Cimetière LUXEMBOURG MANDATAIRES

dépose(nt) ce dix sept juin mil neuf cent quatre vingt huit

à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg;

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:

"Produit comprenant une feuille de verre portant un revêtement déposé par pyrolyse et procédé de fabrication d'un tel produit"

2. la description en langue française de l'invention en trois exemplaires;

3. 1 planches de dessin, en trois exemplaires; 31 mai 1988

4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 17 juin 1988;

5. la délégation de pouvoir, datée de Bruxelles le 14 Juin 1988;

6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):

André HECQ Rue Grand Douze Bois, 33 B - 6290- NALINNES -BELGIQUE

Jean-François THOMAS Rue du Ruhaux, 10 B-1340-OTTIGNIES -BELGIQUE

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de brevet d'invention déposée(s) en (8) Grande Bretagne

le (9) 11 Juillet 1987

sous le N° (10) 87 16 388

au nom de (11) GLAVERBEL

élit(é lisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

46, rue du Cimetière

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, avec ajournement de cette délivrance à 6 mois.

Le déposant mandataire:

II. Procès-verbal de Dépôt.

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes; Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: 17 juin 1988

à 15.00 heures

Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,

Le chef du service de la propriété intellectuelle,



A 68007

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT.

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No ... du ... - (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par ... agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivra)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé.

Brevet N° **87 2 4 6**
du 17 juin 1988
Titre délivré



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

17.12.88
aj. 6 m.

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite : GLAVERBEL (1)
Chaussée de la Hulpe 166, B-1170 - BRUXELLES (2)

Représentée par : E.T. FREYLINGER & E. MEYERS, Ing. cons. en P.I. (3)
46, rue du Cimetière LUXEMBOURG MANDATAIRES

dépose(nt) ce dix sept juin mil neuf cent quatre vingt huit (4)
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:
"Produit comprenant une feuille de verre portant un revêtement déposé (5)
par pyrolyse et procédé de fabrication d'un tel produit"

- 2. la description en langue française de l'invention en trois exemplaires;
- 3. 1 planches de dessin, en trois exemplaires; 31 mai 1988
- 4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 17 juin 1988;
- 5. la délégation de pouvoir, datée de Bruxelles le 14 Juin 1988;
- 6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): (6)
André HECQ Rue Grand Douze Bois, 33 B - 6290- NALINNES -BELGIQUE
Jean-François THOMAS Rue du Ruhaux, 10 B-1340-OTTIGNIES -BELGIQUE

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (7)
brevet d'invention déposée(s) en (8) Grande Bretagne

le (9) 11 Juillet 1987
sous le N° (10) 87 16 388
au nom de (11) GLAVERBEL

élit(é lisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg (12)
46, rue du Cimetière

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées,
avec ajournement de cette délivrance à 6 mois. (13)

Le déposant mandataire: (14)

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes,
Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: 17 juin 1988

à 15.00 heures



Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,

Le chef du service de la propriété intellectuelle,

-A 68007

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT.

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No du". (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivra)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt complété; le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé.

C03C

MEMOIRE DESCRIPTIF

joint à une demande de

BREVET D'INVENTION

déposée par la Société dite

GLAVERBEL

166, Chaussée de la Hulpe
B.1170 - Bruxelles (Watermael-Boitsfort)
Belgique

pour:

Produit comprenant une feuille de verre portant un revêtement
déposé par pyrolyse et procédé de fabrication d'un tel produit.

Priorité : Grande-Bretagne N° 87 16 388 du 11 juillet 1987.

Inventeurs : André HECQ
Jean-François THOMAS

Produit comprenant une feuille de verre portant un revêtement
déposé par pyrolyse et procédé de fabrication d'un tel produit

La présente invention concerne un produit comprenant une feuille de verre portant un revêtement déposé par pyrolyse, et inclut un procédé de fabrication d'un produit verrier en feuille portant un revêtement déposé par pyrolyse.

5 Du verre portant un revêtement déposé par pyrolyse est bien connu comme tel et connaît de nombreux usages. A titre d'exemple, des revêtements pyrolytiques transparents sont souvent déposés sur du verre en feuille destiné à des vitrages, pour modifier ses propriétés de transmission du rayonnement électromagnétique, par exemple pour augmenter de facteur de réflexion du rayonnement solaire ou pour réduire l'émissivité vis-à-vis du rayonnement infra-rouge de grande
10 longueur d'onde (plus de $3\mu\text{m}$); des revêtements pyrolytiques conducteurs de l'électricité peuvent être appliqués au verre entre autres en tant que composants de circuits électriques de contrôle ou autre et en tant qu'éléments de résistances électriques chauffantes; on peut également appliquer des revêtements pyrolytiques conducteurs sur des objets en verre de différents types pour éviter
15 l'apparition de charges d'électricité statique.

La présence d'ions sodium tend à favoriser l'apparition de voile dans le produit revêtu, et ceci est particulièrement désavantageux pour des produits transparents à utiliser en tant que vitrages.

Afin de surmonter ce problème de voile dans des revêtements pyrolytiques, on a proposé plusieurs solutions. Une de ces solutions consiste à contourner l'ensemble du problème en utilisant du verre de composition spéciale pauvre en alcalis. Ceci peut se justifier pour des produits spéciaux, mais augmente considérablement le prix du verre. Une autre suggestion consiste à appliquer un revêtement de silice imperméable au sodium sur du verre sodo-calcique ordinaire,
20 mais elle est également assez coûteuse. Il est également connu de soumettre le verre à un traitement de lessivage à l'acide pour désalcaliniser les couches superficielles du verre. Ce procédé est moins onéreux. Ainsi, par exemple, le brevet britannique n° 705 934 (Pittsburgh Plate Glass Company) propose d'appliquer un revêtement transparent conducteur de l'électricité sur une feuille de verre dont la
25 surface est pauvre en sodium, et établit que cette surface peut être obtenue par une sous-couche de silice ou par un traitement au moyen d'agent d'échange acide ou basique. Différents traitements autres qu'un revêtement de silice sont cités:
30 revêtir le verre d'une couche de kaolin et le chauffer à 524°C ; le traiter au moyen

2.

de dioxyde de soufre à 650°C; le chauffer à 615°C et pulvériser une solution aqueuse à 25% d'HCl; le traiter dans de l'eau bouillante pendant 6 heures; le traiter dans une solution aqueuse bouillante de chlorure cuivreux à 4%; le chauffer à 627°C et le revêtir au moyen d'un mélange de 1800g de silicate d'éthyle, de 18700g d'éthanol, de 180g d'eau et de 18g d'HCl à 1%; et le traiter dans différentes autres solutions bouillantes d'acides et de sels. De tels traitements peuvent être efficaces et réduire le voile qui peut se développer à l'interface verre-revêtement pendant la formation du revêtement par pyrolyse.

Cependant, une grande partie de l'avantage de tels traitements de lessivage à l'acide ou d'échange basique est perdue lorsqu'un revêtement pyrolytique est ultérieurement déposé sur le verre. Pour obtenir un taux de formation intéressant de revêtement par un procédé pyrolytique, le verre doit souvent être à une température supérieure à 400°C, et parfois voisine de 600°C. On sait que le procédé de revêtement lui-même prend un certain temps, et aussi que beaucoup de verres sont fortement sensibles au choc thermique, de telle sorte qu'ils ne peuvent pas être chauffés ou refroidis trop rapidement. Le temps de séjour du verre à température élevée au cours d'un traitement de revêtement par pyrolyse est donc appréciable. A de telles températures élevées, la diffusion ionique à l'intérieur du réseau du verre devient très rapide: des ions de métaux alcalins auront tendance à migrer vers les surfaces du verre traité pour rétablir l'équilibre de la population ionique au travers de l'épaisseur du verre, et il en résulte que l'avantage d'un tel traitement est réduit de manière notable. En fait, dans le brevet britannique n° 705 934, l'effet d'un tel procédé de revêtement est simulé en chauffant le verre traité à 627°C pendant quelques minutes et en le refroidissant ensuite. Le verre est alors immergé dans de l'eau, à température qui n'est pas précisée, pendant deux heures, et on trouve que de 1 à 4mg d'oxyde de sodium sont extraits du verre par mètre carré de surface. Le produit né de la technique antérieure n'a plus nécessairement une surface désalcalinisée au point de résister à tout traitement ultérieur qui pourrait être mis en oeuvre.

Il est connu que la présence d'ions sodium dans le verre, par exemple ainsi que cela se produit dans du verre sodo-calcique ordinaire même après un traitement de lessivage à l'acide, rend parfois le revêtement pyrolytique insuffisamment adhérent, et qu'en outre, les propriétés de vieillissement du produit revêtu ne sont pas aussi bonnes qu'elles pourraient l'être, principalement lorsque le produit revêtu est soumis ensuite à d'autres conditions sévères telles qu'une atmosphère réductrice à haute température ou une décharge lumineuse.

On notera qu'il est souhaitable que de tels revêtements possèdent une

3.

stabilité mécanique et chimique élevée au vieillissement et au cours de toutes étapes ultérieures éventuelles de fabrication, de sorte que la propriété particulière conférée par le revêtement appliqué soit aussi durable que possible. La stabilité du revêtement est particulièrement importante dans des produits relativement
5 coûteux, tels que des produits sur lesquels un autre revêtement surmonte le revêtement pyrolytique. A titre d'exemple, il est connu de fabriquer différents composants de circuits électriques en appliquant des couches appropriées sur une feuille de verre.

La formation de cet autre revêtement peut nécessiter l'exposition du
10 revêtement pyrolytique sous-jacent à des conditions très sévères: par exemple, la formation d'une telle couche peut nécessiter une technique de décharge lumineuse à haute température, ou elle peut nécessiter un nettoyage préalable rigoureux. Le revêtement pyrolytique doit aussi, dans certains cas, pouvoir supporter des atmosphères agressives pendant sa durée de vie, par exemple lorsqu'il est
15 utilisé en tant qu'électrode dans une cellule d'affichage à plasma.

De manière étonnante, nous avons découvert qu'il est possible d'obtenir un produit comprenant une feuille de verre portant un revêtement déposé par pyrolyse dont le revêtement présente une stabilité mécanique et chimique améliorée par désalcalinisation du verre, et un des objets de la présente invention
20 est de procurer un tel produit.

La présente invention concerne un produit comprenant une feuille de verre portant un revêtement déposé par pyrolyse, caractérisé en ce que le verre contient du sodium et a été désalcalinisé de telle manière que, lorsqu'il porte le revêtement déposé par pyrolyse, il présente une couche superficielle de $1\mu\text{m}$
25 d'épaisseur appauvrie d'une quantité de sodium d'au moins 5 milligrammes de Na^+ par mètre carré, par comparaison avec une couche immédiatement sous-jacente de même épaisseur.

La concentration en ions sodium à différentes profondeurs dans la couche superficielle du verre peut être analysée d'une manière connue en soi par
30 une technique de bombardement protonique qui provoque la conversion de ^{23}Na en ^{20}Ne avec libération d'une particule alpha. En contrôlant les énergies protonique et de résonance et l'émission de particules alpha, il est possible de déduire la concentration en ions sodium à différentes profondeurs en-dessous de la surface avec une résolution de 15nm, et les résultats peuvent être portés sur un graphique
35 pour donner une ligne en escalier montrant la concentration moyenne en ions sodium de minces strates successives en fonction de la profondeur de ces strates en-dessous de la surface. De l'information ainsi obtenue, il est simple de déter-

miner par calcul la différence de la teneur en ions sodium entre une couche superficielle de 1µm d'épaisseur et la couche immédiatement sous-jacente de même épaisseur. On notera évidemment que l'appauvrissement en ions sodium dans la couche superficielle du verre n'est pas uniformément réparti sur l'épaisseur de cette couche. En général, la concentration la plus faible en ions sodium se situera à la surface du verre et cette concentration augmentera asymptotiquement vers sa valeur maximum qui peut être atteinte à une profondeur de quelques centaines de nanomètres. Par exemple, le verre à une profondeur de 500nm peut avoir une teneur en ions sodium substantiellement identique à celle du verre à de plus grandes profondeurs. Dans un tel cas, l'appauvrissement total exigé en ions sodium d'au moins 5mg par mètre carré sera obtenu par l'appauvrissement des 500 premiers nanomètres de l'épaisseur du verre.

Du graphique en escalier de la concentration en ions sodium en fonction de la profondeur en-dessous de la surface du verre, on peut tracer une courbe qui donne une concentration notionnelle à toute profondeur particulière. Il convient dans certains cas de se référer à la concentration en ions sodium à toute profondeur donnée en termes de pourcentage de la teneur en sodium du verre avant tout traitement de désalcalinisation. En fait, dans la plupart des cas, on peut admettre que la teneur en ions sodium à des profondeurs supérieures à 1µm sera substantiellement in affectée par les traitements de désalcalinisation en question et peut de ce fait être considérée comme une concentration en ions sodium de 100%, ce qui, pour un verre sodo-calcique ordinaire, correspond à une teneur en sodium de 12 à 14% (environ) calculée sous forme de Na_2O en poids du verre.

Un produit selon la présente invention est pourvu de différents avantages dûs à la présence de proportions relativement faibles d'ions sodium à la surface du verre. Il en résulte que, pour une technique donnée de dépôt de revêtement sur du verre de composition de base donnée, il y apparaîtra que le revêtement est plus adhérent, et que les propriétés de vieillissement du produit revêtu sont meilleures qu'elles ne le seraient dans d'autres circonstances, même lorsque le revêtement est soumis à des conditions sévères telles qu'une atmosphère réductrice à température élevée ou une technique de décharge lumineuse, ainsi qu'on l'a cité. La présence d'une proportion réduite d'ions sodium à la surface du verre tend aussi à réduire le voile du produit revêtu, ce qui est particulièrement avantageux pour des produits transparents destinés à des vitrages. Dans de nombreux cas, on a trouvé que, pour un poids donné de matière de revêtement déposé

sur la surface du verre, lorsque le revêtement est appliqué sur du verre désalcalinisé selon l'invention, le revêtement est plus mince, par exemple jusqu'à 10% plus mince, que s'il est appliqué sur du verre sodocalcique ordinaire. Le revêtement est dès lors plus dense, et ceci favorise sa résistance mécanique et chimique. On a également trouvé que le revêtement inclut une moindre quantité d'ions sodium, ce qui améliore aussi les propriétés de vieillissement du revêtement.

Les avantages offerts par la présente invention sont d'autant plus grands que le déficit en ions sodium à la surface du verre est important. Pour cette raison, on préfère que la couche superficielle soit appauvrie en ions sodium d'au moins 10 mg/m².

Pour des raisons similaires, il est avantageux que la concentration en ions sodium à la surface du verre soit inférieure à 80%, et de préférence inférieure à 50%, de la concentration en ions sodium à une profondeur de 1 µm.

On a déjà mentionné le fait qu'un produit selon la présente invention a tendance à contenir dans son revêtement une quantité plus faible d'ions sodium qu'un revêtement, contenant le même poids de matière de revêtement, déposé sur du verre sodocalcique ordinaire. Lorsqu'on forme un revêtement sur du verre de composition superficielle donnée à partir de matières premières données, il est habituel que, plus le revêtement doit être épais, plus long sera le temps où le verre doit être soumis à des températures élevées, et donc plus grande sera la probabilité que des ions sodium migrent dans le revêtement. Il convient dès lors de se référer en termes généraux à la teneur en sodium pour un volume de revêtement donné, par opposition à une surface de revêtement donnée. A titre d'exemple, des revêtements d'oxyde d'étain formés pyrolytiquement sur du verre sodocalcique ordinaire non traité contiennent typiquement environ 20mg d'ions sodium par cm³ de volume de revêtement. Dans certaines formes préférées de réalisation de la présente invention, le revêtement déposé par pyrolyse ne contient pas plus de 10 mg/cm³ d'ions. Une aussi faible teneur en ions sodium implique que le revêtement aura une meilleure résistance à l'attaque chimique et réduit le risque de migration d'ions sodium depuis le revêtement pyrolytique, ou à travers lui, vers un revêtement appliqué ultérieurement et donc le risque de détérioration de ce dernier.

L'invention est particulièrement avantageuse dans des formes de réalisation où le revêtement déposé par pyrolyse est surmonté d'au moins une autre couche.

Du verre sodocalcique désalcalinisé est particulièrement avantageux au point de vue commercial.

On notera que tout traitement de désalcalinisation appliqué à du verre contenant du sodium aura pour résultat la formation d'un sel de sodium correspondant sur la surface du verre, et celui-ci doit être enlevé, par exemple par lavage, pour permettre l'application du revêtement sur une surface de verre propre. Il est surprenant que les résultats de tout traitement de désalcalinisation ne soient pas complètement perdus lorsque le verre est réchauffé, après désalcalinisation et lavage, aux températures exigées par la formation pyrolytique du revêtement. Des techniques caractéristiques de revêtement pyrolytique connues en soi sont mises en oeuvre à des températures de l'ordre de 500°C à 600°C, et à de telles températures, on aurait pu s'attendre à une migration ionique rapide, de sorte que l'équilibre de la population en ions sodium soit très rapidement rétabli. Néanmoins, on a observé qu'un appauvrissement de la population d'ions sodium du verre est conservé, même lorsqu'on applique des cycles de température tels que ceux utilisés habituellement pour revêtir par pyrolyse, des feuilles de verre par exemple.

On croit que la fabrication du produit nouveau et avantageux comprenant une feuille de verre désalcalinisé portant un revêtement déposé par pyrolyse est imputable au moins partiellement à un nouveau procédé que la Demanderesse a découvert. Pour cette raison, l'invention, dans son second aspect, concerne un procédé de fabrication d'un produit verrier en feuille portant un revêtement déposé par pyrolyse qui combine un traitement de désalcalinisation avec un traitement de dépôt de revêtement par pyrolyse et offre une plus grande stabilité mécanique et chimique au revêtement.

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un produit verrier en feuille portant un revêtement déposé par pyrolyse, caractérisé en ce que, avant le dépôt du revêtement, le verre est soumis à un traitement de désalcalinisation en l'exposant à une atmosphère acide de telle manière que, dans la feuille résultante désalcalinisée et portant le revêtement, une couche superficielle du verre de 1 µm d'épaisseur est appauvrie d'une quantité de sodium d'au moins 5 milligrammes de Na⁺ par mètre carré, par comparaison avec une couche immédiatement sous-jacente de même épaisseur.

Un tel procédé offre au revêtement une stabilité mécanique et chimique améliorée.

Dans les formes préférées de réalisation de l'invention, dans le dit traitement de désalcalinisation, le verre est exposé à une atmosphère contenant un gaz acide pendant que sa température est supérieure à 200°C et reste exposé à une telle atmosphère pendant une période au cours de laquelle, ou au moins à la fin

de laquelle, sa température est inférieure à 350°C, et le verre désalcalinisé est ensuite lavé, réchauffé et mis en contact, tandis que sa température est au moins 400°C, avec de la matière formatrice de revêtement qui réagit pyrolytiquement au contact du verre et forme sur ce dernier un revêtement pyrolytique adhérent.

5 Il est surprenant qu'une telle combinaison de traitements favorise la qualité du revêtement. On a noté que la couche superficielle du verre qui est relativement pauvre en ions alcalins à la fin d'un traitement de désalcalinisation traditionnel peut être seulement de quelques centaines de nanomètres d'épais-
10 seur: à une profondeur de 500nm, la composition du verre peut être substantiellement non affectée par le traitement de désalcalinisation. De nombreux procédés traditionnels de revêtement par pyrolyse impliquent que le verre soit à une température jusqu'à 600°C lorsqu'on le met en contact avec la matière formatrice de revêtement afin que les réactions de formation du revêtement se produisent de manière satisfaisante. On s'attendrait normalement à ce que le réchauffage du
15 verre à une température telle que celle exigée par de tels procédés de revêtement pyrolytique augmente la vitesse de migration des ions à l'intérieur du verre à un point tel que l'équilibre ionique au travers du verre soit atteint assez rapidement, éliminant ainsi l'effet du traitement de désalcalinisation, spécialement lorsqu'on considère la très petite proportion du verre qui est affectée par ce traitement.
20 Mais quoi qu'il en soit, on a trouvé que l'adoption de l'invention conduit effectivement à la formation de revêtements de haute stabilité mécanique et chimique, et en particulier, elle favorise la résistance à la détérioration d'un tel revêtement, par comparaison avec un même revêtement déposé sur du verre non traité, lorsque le verre portant le revêtement est soumis à une étape ultérieure de
25 fabrication telle qu'un autre procédé de revêtement à haute température. En outre, on constate une réduction de l'apparition du voile dans un tel revêtement.

Un tel procédé est particulièrement utile pour fabriquer un produit selon l'invention tel que décrit ci-dessus.

30 On notera évidemment que pour obtenir une qualité élevée du revêtement, la surface à revêtir doit être propre, de sorte que les sels de métaux alcalins qui sont formés sur la surface du verre pendant le traitement de désalcalinisation doivent être éliminés par lavage. L'eau est le liquide de lavage le plus approprié.

35 L'invention qui fait l'objet de la présente demande de brevet peut avantageusement être combinée avec l'invention décrite et revendiquée dans la demande de brevet britannique n° 2 199 318 déposée par la Demanderesse. Dès lors, dans des formes préférées de réalisation du procédé selon l'invention, le verre

est désalcalinisé par étapes, le verre étant, dans une première étape, désalcalinisé en l'exposant à un gaz acide pendant une période d'au moins 1 minute tandis que la température du verre est supérieure à 400°C et le verre ainsi désalcalinisé étant, dans une étape suivante, davantage désalcalinisé en l'exposant à un gaz acide pendant au moins 3 minutes alors que la température du verre est inférieure d'au moins 50°C à la température ou à la température minimum du verre pendant la dite première étape, et est comprise entre 400°C et 250°C.

Un tel procédé peut facilement être mise en oeuvre pour obtenir un produit intermédiaire dans lequel, avant tout traitement de dépôt de revêtement par pyrolyse, sur au moins une portion de la surface du verre, la profondeur à laquelle la concentration en ions sodium est 90% de la concentration maximum en ions sodium du verre est au moins le double de la profondeur à laquelle la concentration en ions sodium est 50% de la dite concentration maximum, et la concentration en ions sodium à une profondeur de 50nm n'est pas supérieure à 50% de la dite concentration maximum.

En fait, on a trouvé qu'avec les procédés de désalcalinisation connus précédemment, la concentration en ions sodium augmente avec la profondeur de manière quasi linéaire depuis une concentration en ions sodium considérée comme zéro à la surface du verre jusqu'à ce qu'on atteigne la profondeur où la concentration en ions sodium est 90%, l'allure de la courbe étant ensuite asymptotique jusqu'à la concentration 100% en ions sodium. En fait, des valeurs des profondeurs correspondant à la concentration 50% en ions sodium de verres désalcalinisés suivant les techniques antérieures, de 0,51 à 0,54 fois les profondeurs correspondant à la concentration 90% en ions sodium sont typiques et, pour de tels verres, les allures des courbes de la concentration en ions sodium en fonction de la profondeur sont toutes substantiellement similaires.

On notera que l'état de désalcalinisation résultant de la surface du verre est instable; des ions sodium auront en effet tendance à migrer depuis la profondeur du verre en direction de la surface afin de rétablir une distribution de la population ionique proche de celle de l'équilibre ionique au travers de la masse du verre. Différents facteurs régiront la durée du rétablissement substantiel d'un tel équilibre, et parmi les plus importants figurent la température du verre et l'importance de l'appauvrissement de la concentration en ions sodium dans les couches superficielles du verre. On notera que le degré de désalcalinisation de la surface peut être exprimé en termes de profondeur à laquelle la concentration en ions sodium a une valeur de 50%, par exemple. Parce que les verres désalcalinisés connus précédemment ont des distributions de population ionique similaires, ce

qui est mis en évidence par la similitude des allures des courbes de la concentration en ions sodium en fonction de la profondeur, les avantages de la désalcalinisation superficielle de verres désalcalinisés connus ayant une profondeur donnée de la concentration 50% en ions sodium seront perdus après un laps de temps
5 similaire, à condition évidemment que ces verres connus soient entreposés ou traités dans des conditions similaires.

Du verre désalcalinisé selon de telles formes préférées de réalisation de l'invention conservent les avantages de la désalcalinisation pendant plus longtemps que du verre en feuilles désalcalinisé connu précédemment, de même
10 composition de base, qui a été désalcalinisé jusqu'à la même profondeur de la concentration 50% en ions sodium et conservé dans des conditions similaires. Cette meilleure conservation des avantages de la désalcalinisation est imputable à la plus grande profondeur à laquelle le verre est appauvri en ions de métaux alcalins. Pour une profondeur donnée de la concentration 50% en ions sodium, la
15 profondeur de la concentration 90% en ions sodium, à laquelle il est clair qu'il y a un appauvrissement en ions sodium de 10%, est plus grande que ce qu'on a obtenu jusqu'à ce jour. Ceci, à son tout, conduit à un accroissement de la longueur moyenne du parcours de migration ionique nécessaire pour que le verre retourne à une condition dans laquelle il y a, près de sa surface, une distribution donnée de
20 la population d'ions de métaux alcalins proche de l'équilibre.

En outre, parce qu'il y a une plus grande distance entre les profondeurs des concentrations 50% et 90% en ions sodium, le gradient moyen de la population ionique entre ces profondeurs sera plus faible dans du verre en feuilles selon cette forme préférée de réalisation de l'invention que dans du verre désalcalinisé connu précédemment et, en raison de ce gradient plus faible, la tendance à
25 la migration ionique sera elle-même plus faible. De ce fait, non seulement le parcours moyen de migration ionique sera plus long, mais la vitesse moyenne de migration ionique sera aussi plus faible.

La température du verre est un facteur important dans le traitement de désalcalinisation. A des températures supérieures à 650°C, le verre peut être
30 soumis à une attaque par un gaz acide telle que sa qualité optique et son fini peuvent facilement être détériorés. Si la qualité optique du produit est importante, il est dès lors souhaitable de désalcaliniser à plus basse température, et si une qualité optique particulièrement élevée est requise, le verre ne doit pas être
35 exposé au gaz acide si sa température est supérieure à 500°C.

Le degré de désalcalinisation dépendra aussi, entre autres, de la température du verre lorsqu'il est exposé au gaz acide. Une température élevée

favorise un départ ionique rapide de la surface du verre, mais elle favorise également une migration rapide des ions de l'intérieur du verre vers ses couches superficielles lorsque la population d'ions de métaux alcalins recherche l'équilibre. A des températures plus basses, la migration ionique à l'intérieur du verre est ralentie et, dès lors, les ions de métaux alcalins ne se déplacent pas aussi vite de l'intérieur du verre vers les couches superficielles du verre. Dans les formes préférées de réalisation de l'invention, le verre est exposé à la dite atmosphère acide pendant une période à la fin de laquelle la température du verre est inférieure à 300°C. On a trouvé que ceci favorise la désalcalinisation des surfaces du verre parce qu'à de telles températures, des ions de métaux alcalins enlevés de telles couches superficielles ne sont pas facilement ou trop rapidement remplacés par des ions migrant depuis l'intérieur du verre.

Dans certaines formes préférées de réalisation de l'invention, le verre est exposé à la dite atmosphère acide seulement lorsque sa température est inférieure à 350°C. La mise en oeuvre d'un traitement de désalcalinisation à de telles températures permet une réduction très satisfaisante de la teneur en ions de métaux alcalins dans les couches superficielles du verre, et est particulièrement avantageuse au point de vue économique dans des procédés dans lesquels le verre est réchauffé pour effectuer une telle désalcalinisation. Dans de telles formes de réalisation, on préfère que le verre soit exposé à la dite atmosphère acide seulement lorsque sa température est inférieure à 300°C. L'adoption de cette caractéristique permet de plus grandes économies du combustible nécessaire pour un tel réchauffage.

Dans d'autres formes préférées de réalisation de l'invention, la température du verre est comprise entre 400°C et 500°C pendant une partie de la période où il est exposé à la dite atmosphère acide. Opérer à de telles températures pendant une partie du traitement de désalcalinisation permet une extraction rapide d'ions de métaux alcalins du verre. Ceci s'effectue, dans des cas où le verre doit être réchauffé pour le traitement, au détriment de la consommation de combustible qui augmente, et pour cette raison, l'adoption de cette caractéristique est particulièrement avantageuse lorsqu'elle est appliquée à du verre qui est encore chaud par suite d'une étape de sa fabrication.

Ainsi qu'on le préfère, on laisse refroidir le verre d'au moins 60°C pendant qu'il est exposé de manière substantiellement continue à l'atmosphère acide. Lorsque le verre refroidit, la migration ionique à l'intérieur du verre ralentit et, dès lors, les ions de métaux alcalins ne se déplacent pas aussi vite de l'intérieur du verre vers les couches superficielles du verre. Parce que ces couches superfi-

cielles sont exposées à l'atmosphère acide pendant le refroidissement, des ions de métaux alcalins continuent à être enlevés des couches superficielles du verre, de sorte qu'elles restent désalcalinisées.

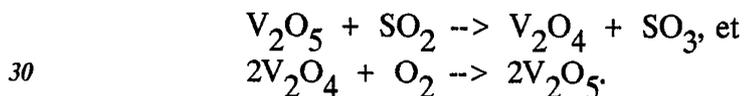
Avantageusement, la température du verre est inférieure à 350°C pendant au moins 20% de la période où il est exposé à la dite atmosphère acide. Ceci contribue également à réduire le repeuplement des couches superficielles désalcalinisées du verre par des ions de métaux alcalins migrant depuis l'intérieur du verre.

De préférence, on fait circuler de manière continue l'atmosphère acide en contact avec le verre, afin de favoriser l'uniformité du traitement de désalcalinisation.

Dans des formes préférées de réalisation de l'invention, le verre est désalcalinisé par lots.

Il existe un certain nombre de gaz acides qui peuvent être utilisés dans un procédé selon la présente invention. Parmi de tels gaz, on peut citer HCl. Cependant, l'utilisation d'acide chlorhydrique gazeux présente en général de sérieux problèmes de manipulation et peut également donner naissance à une corrosion importante de l'enceinte de traitement et on préfère que la dite atmosphère acide comprenne du trioxyde de soufre. On notera que le trioxyde de soufre n'est pas lui-même facile à manipuler, mais il présente l'avantage de pouvoir être généré in situ. De préférence, le trioxyde de soufre est introduit dans l'atmosphère en faisant passer dans des conditions oxydantes du dioxyde de soufre sur un catalyseur favorisant l'oxydation. Le dioxyde de soufre est relativement moins toxique que le trioxyde. Le pentoxyde de vanadium est un catalyseur bien approprié pour favoriser l'oxydation du dioxyde de soufre, et son emploi est dès lors préféré.

En fait, les réactions qui semblent se produire pendant l'oxydation du dioxyde de soufre sont



On notera que pour un travail en continu, sans réapprovisionnement en catalyseur, la seconde réaction doit se dérouler aussi vite que la première. La vitesse de la seconde réaction est favorisée lorsque la réaction se produit à température élevée en présence d'un excès d'oxygène.

Pour cette raison, de préférence, on fait passer du dioxyde de soufre sur un tel catalyseur favorisant l'oxydation de telle manière que l'oxydation se produise à une température d'au moins 400°C. Ceci favorise l'oxydation du di-

oxyde de soufre et, en fait, permet la conversion de 90% ou plus de dioxyde de soufre en trioxyde de soufre. En outre, ainsi qu'on le préfère, on fait passer du dioxyde de soufre sur un tel catalyseur favorisant l'oxydation en mélange avec un excès d'air, l'air étant présent en une quantité d'au moins trois fois (et de préférence d'au moins cinq fois) la quantité stoechiométriquement nécessaire pour oxyder complètement le dioxyde de soufre. L'emploi d'un tel excès d'air en tant que gaz porteur contribue non seulement à favoriser l'oxydation, mais aussi à donner une distribution meilleure et plus uniforme du dioxyde de soufre dans l'atmosphère dans laquelle se produit le traitement de désalcalinisation.

10 Lorsque du verre est attaqué par du trioxyde de soufre, un mince film de sulfate de sodium, du voile de sulfate, se forme à la surface du verre. Si la réaction avec le verre est trop forte, ceci peut conduire à un traitement irrégulier de la surface, ce qui provoque des défauts superficiels dans le verre. En outre, le voile de sulfate formera lui-même une barrière contre une réaction ultérieure
15 entre le trioxyde de soufre et le verre.

Le gaz acide comprend avantageusement un composé organofluoré qui se décomposera en libérant des ions fluor à la température du verre dans la région où il est introduit. On a trouvé que ceci empêche la formation de voile de sulfate.

20 De nombreux procédés de dépôt de revêtements par pyrolyse, connus en soi, peuvent être incorporés à la mise en oeuvre de la présente invention: ces procédés peuvent utiliser des réactifs en phase vapeur, ou ils peuvent être des procédés dans lesquels des gouttelettes de solution de matière formatrice de revêtement sont pulvérisées sur le verre. L'invention convient à la fabrication de
25 produits en verre portant des revêtements pyrolytiques de nombreuses matières. L'invention est particulièrement appropriée à la formation de revêtements durables de haute qualité constitués d'oxydes métalliques, et on préfère pour cette raison que la dite matière formatrice de revêtement réagisse pour former un revêtement d'oxyde métallique, par exemple d'un oxyde métallique conducteur et,
30 avantageusement, la dite matière formatrice de revêtement réagit pour former un revêtement comprenant de l'oxyde d'étain. On a trouvé que l'adoption de la présente invention est particulièrement bénéfique lorsqu'on l'applique à la fabrication de produits revêtus d'oxyde d'étain. Des revêtements d'oxyde d'étain sont souvent utilisés en tant que couche de base dans des composants électroniques
35 transparents comprenant plusieurs couches de revêtement. Le revêtement résultant est durable, même lorsqu'il est soumis à des conditions aussi sévères que celles rencontrées dans la fabrication d'un revêtement ultérieur. En outre, on a

trouvé qu'un procédé selon la présente invention favorise la réduction du voile dans un revêtement d'oxyde d'étain, ce qui est spécialement important pour des revêtements appliqués dans le but de constituer des composants électroniques transparents et dans des produits en verre portant des revêtements, destinés à des vitrages.

Du verre revêtu pyrolytiquement fabriqué par un procédé tel que décrit ci-dessus peut être considéré comme un produit final en soi, prêt pour découpe à dimension et montage, ou il peut être considéré comme un produit intermédiaire qui doit être soumis à une ou plusieurs étape(s) ultérieure(s) de fabrication: à titre d'exemple, dans certaines formes préférées de réalisation de l'invention, le verre et le revêtement conducteur sont transparents et un autre revêtement est formé sur le revêtement conducteur.

L'invention s'étend à du verre portant un revêtement déposé par pyrolyse fabriqué par un procédé tel que décrit ci-dessus.

La présente invention sera maintenant décrite plus en détails en se référant aux dessins schématiques annexés dans lequel:

La figure 1 représente une enceinte destinée à la désalcalinisation de feuilles de verre, et

La figure 2 représente une enceinte destinée au dépôt d'un revêtement sur des feuilles de verre.

La figure 1 illustre un dispositif de désalcalinisation, par lots, de feuilles de verre. Dans la figure 1, des feuilles de verre prédécoupées 1 sont maintenues par des pinces 2 montées sur des supports 3 dans une enceinte de traitement 4. L'enceinte 4 est pourvue de plusieurs éléments chauffants radiants 5 destinés à contrôler la température et de conduits 6 destinés à l'introduction d'un gaz acide tel que SO_2 ou SO_3 .

La figure 2 illustre un dispositif destiné à appliquer un revêtement sur des feuilles de verre. Dans la figure 2, des feuilles de verre 1 sont maintenues par des pinces 2 mobiles le long d'un support 3 ayant la forme d'un rail, de manière à être acheminées le long d'un tunnel de revêtement 7 au travers d'une zone de pulvérisation contenant un ou plusieurs ajutage(s) 8 qui projettent de la matière formatrice de revêtement sur les feuilles qui y défilent. Plusieurs ajutages statiques (comme représentés) peuvent être utilisés, ceux-ci étant disposés de manière à recouvrir uniformément les feuilles qui défilent, ou bien on peut utiliser un ou plusieurs ajutage(s) animé(s) d'un mouvement vertical de va-et-vient. Un tel dispositif de revêtement est connu en soi et ne nécessite pas de description plus détaillée.

EXEMPLE 1

Dans un exemple pratique spécifique, les feuilles de verre sont introduites dans l'enceinte 4 et chauffées à 220°C alors que SO₂ ou SO₃ sont introduits. La température des feuilles est augmentée jusqu'à 285°C et elles sont maintenues à cette température pendant environ 70 minutes; on laisse ensuite refroidir les
5 feuilles de verre jusqu'à 220°C et elles sont à ce moment extraites de l'atmosphère acide de l'enceinte de traitement. On laisse ensuite refroidir davantage les feuilles et on les lave à fond pour enlever les dépôts de sulfate de métaux alcalins.

Pour faciliter la manipulation du gaz acide, chaque conduit de distribution de gaz acide comprend de préférence un catalyseur destiné à oxyder in situ
10 le dioxyde de soufre. En outre, chaque conduit comprend de préférence des moyens de chauffage de manière à y maintenir la température à une valeur d'au moins 400°C pour favoriser cette oxydation.

Après lavage, les feuilles sont pourvues d'un revêtement formé pyrolytiquement, par exemple ainsi que décrit en se référant à la figure 2.
15

Dans un exemple spécifique, des feuilles de verre sont acheminées à travers le tunnel 7 à une vitesse de 60cm/min pour y recevoir un revêtement de SnO₂ dopé au fluor. Le revêtement de 240nm d'épaisseur possède une résistivité de 19 ohms par carré et est formé par pulvérisation d'une solution de SnCl₄.5H₂O
20 et d'acide trifluoracétique dans de la diméthylformamide. Dans un second exemple, le revêtement est formé de la même manière mais avec une épaisseur de 400nm et une résistivité de 12 ohms par carré.

Des moyens de chauffage (non représentés) sont disposés dans le tunnel 7 en amont du poste de revêtement représenté et sont destinés à augmenter
25 la température des feuilles depuis la température ambiante jusqu'à environ 580°C en un délai d'environ 10 minutes. La température dans l'atmosphère en regard des ajutages 8 est 460°C, alors que le verre pénètre dans la zone de pulvérisation à une température de 580°C.

Les feuilles revêtues continuent leur parcours le long du tunnel 7 et
30 on les laisse refroidir jusqu'à la température ambiante en 10 minutes environ.

De tels procédés ont pour résultat, des revêtements pourvus d'une structure très uniforme, qui présentent une stabilité mécanique et chimique particulièrement bonne.

Le verre ainsi désalcalinisé et pourvu d'un revêtement pyrolytique est
35 ensuite soumis à deux tests, un test de voile et un test de lixiviation, et les résultats sont comparés à ceux donnés par un spécimen de verre de même composition qui a été revêtu de la même manière, mais qui n'a pas été préalablement désalcalinisé.

Le test de voile consiste à soumettre le verre revêtu à une variation cyclique de température de 45°C à 55°C, et vice-versa, à raison de 24 cycles par jour, dans une atmosphère contenant 99% d'humidité relative. Le verre sodocalcique ordinaire revêtu présente de l'irisation après 2 à 3 jours. L'échantillon de
5 verre désalcalinisé revêtu ne présente pas d'irisation avant plus de 6 jours.

Dans le test de lixiviation, les échantillons de verre revêtu sont immergés pendant 30 minutes dans de l'eau à 86°C, et la teneur en sodium de l'eau est ensuite analysée. Pour la verre ordinaire revêtu, on trouve que plus de 5mg de sodium sont extraits du verre par mètre carré de surface. Pour le verre désalcalinisé revêtu, moins de 2,7mg de sodium sont extraits par mètres carré de surface.
10

La distribution de la population d'ions de métaux alcalins dans les couches superficielles du verre désalcalinisé et revêtu résultant est mesurée par une technique connue dans laquelle la surface du verre est bombardée au moyen de protons. La concentration en ions sodium à différentes profondeurs est convertie en pourcentage de la concentration maximum en ions sodium dans le verre, ce
15 qui est en fait la concentration à des profondeurs supérieures à 1µm en-dessous de la surface du verre. A partir de ces éléments, il est facile de calculer l'appauvrissement en ions sodium de la couche superficielle de 1µm d'épaisseur. On a trouvé qu'il est de 13mg Na⁺ par mètre carré.

En fait, ces tests sont appliqués sur la face non revêtue du verre, mais on peut admettre que les résultats différeraient très peu pour la face revêtue puisque, à part un refroidissement supplémentaire de la face revêtue pendant la formation du revêtement, les deux faces de la feuille sont soumises à un cycle de température substantiellement identique.
20

La teneur en ions sodium du revêtement formé est mesuré, et on trouve une valeur de 12mg/cm³.
25

EXEMPLE 2

En variante de l'exemple 1, les feuilles de verre sont soumises à un traitement de dépôt de revêtement différent. Les feuilles sont réchauffées à une
30 température de 520°C et sont mises en contact avec un premier courant gazeux contenant de la vapeur de tétrachlorure d'étain entraînée dans de l'azote à 450°C, et avec un second courant gazeux comprenant de l'air, de la vapeur d'eau et de l'acide fluorhydrique également à 450°C pour former un revêtement d'oxyde d'étain dopé au fluor et les feuilles sont ensuite refroidies. La durée totale du
35 chauffage et du refroidissement est quasi la même que dans l'exemple 1.

Après refroidissement, les feuilles revêtues sont testées comme précédemment, et les résultats donnés sont très similaires à ceux établis dans

l'exemple 1.

En variante de cet exemple, un gaz contenant du fluor, en l'occurrence du difluoroéthane ou du tétrafluorométhane, est mélangé avec le dioxyde de soufre introduit par les conduits 6 en une quantité de 10% par volume de SO₂. Chacun de ces gaz se décompose pour libérer des ions fluor qui vont réduire la formation d'un voile de sulfate sur les faces des feuilles.

EXEMPLE 3

En variante du traitement de désalcalinisation décrit dans l'exemple 1, les feuilles de verre sont introduites dans l'enceinte de traitement 4 et sont chauffées à une température maximum de 400°C et du SO₃ est introduit dans l'enceinte lorsque le verre atteint cette température. Les feuilles sont maintenues à cette température de 400°C pendant 5 minutes et on laisse ensuite redescendre leur température, qui atteint 300°C après 10 minutes; elles sont ensuite extraites de l'atmosphère acide de l'enceinte de traitement après un séjour total de 20 minutes dans cette atmosphère, alors que leur température est 250°C. Ce procédé donne également de très bons résultats.

Après dépôt d'un revêtement tel que décrit dans l'exemple 1, et après refroidissement, les feuilles désalcalinisées sont testées comme précédemment, et on obtient les résultats suivants:

20	Appauvrissement en Na ⁺ de la surface	10mg/m ²
	Test de voile	plus de 5 jours
	Test de lixiviation	environ 2,6mg/m ²
	Teneur en ions sodium du revêtement	15mg/cm ³

EXEMPLE 4

Des feuilles de verre sodo-calcique étiré de 2mm d'épaisseur ayant une teneur en métaux alcalins de 12 à 14% calculés pourcentage d'oxyde de sodium en poids dans le verre sont introduites dans l'enceinte 4 qui est chauffée à une température de 490°C. Un mélange de dioxyde de soufre et d'air en excès vis-à-vis des proportions stoechiométriques, est amené vers les entrées d'alimentation en gaz acide. On laisse refroidir le verre à raison de 15°C/min et, lorsque la température du verre a atteint 370°C, le débit d'alimentation en dioxyde de soufre de l'enceinte 1 est augmenté jusqu'à 40 à 50L/h dans 1000 à 2000L/h d'air. On laisse le verre refroidir davantage jusqu'à 320°C et, tandis que le débit d'introduction de dioxyde de soufre est porté à 70 à 80L/h dans un excès d'air. Chaque conduit d'alimentation contient du pentoxyde de vanadium en tant que catalyseur pour favoriser l'oxydation du dioxyde de soufre. Les conduits sont chauffés à une température supérieure à 400°C de sorte que dans chaque conduit plus de 90% du

dioxyde de soufre sont oxydés. Les feuilles sont exposées à l'atmosphère acide dans l'enceinte pendant une période supérieure à 10 minutes.

Le verre ainsi désalcalinisé est alors refroidi, lavé est teste comme précédemment, avant le dépôt du revêtement, et les résultats sont donnés dans le

5 tableau 4A ci-dessous:

Tableau 4A

	Verre non revêtu
Appauvrissement en Na ⁺ de la surface	29mg/m ²
Concentration à 25nm de profondeur	20%
10 Profondeur à la concentration 50%	78nm
Profondeur à la concentration 80%	145nm
Profondeur à la concentration 90%	250nm
Rapport profondeur 90% : profondeur 50%	3,20
Rapport profondeur 90% : profondeur 80%	1,72
15 Test de voile	17 jours
Test de lixiviation	0,3mg/m ²

Les feuilles sont ensuite revêtues par un procédé tel que décrit dans l'exemple 1, et de nouveau soumises au tests comme précédemment. Les résultats sont donnés dans le tableau 4B ci-dessous:

20 Tableau 4b

	Verre revêtu (exemple 4)
Appauvrissement en Na ⁺ de la surface	17mg/m ²
Test de voile	10 jours
Test de lixiviation	1mg/m ²
25 Teneur en ions sodium du revêtement	6mg/cm ³

EXEMPLE 5

En variante du traitement de désalcalinisation de l'exemple 1, les feuilles sont maintenues à une température de 204°C et sont mises en contact avec l'atmosphère acide pendant 90 minutes. Ceci donne également une désalcalini-

30 sation satisfaisante, ainsi que le prouvent les résultats donnés dans le tableau suivant, pour du verre qui a été revêtu de la même manière que dans l'exemple 1.

	Verre revêtu
Appauvrissement en Na ⁺ de la surface	10mg/m ²
Test de voile	5 jours
35 Test de lixiviation	environ 3mg/m ²
Teneur en ions sodium du revêtement	14mg/cm ³

Revendications

1. Produit comprenant une feuille de verre portant un revêtement déposé par pyrolyse, caractérisé en ce que le verre contient du sodium et a été désalcalinisé de telle manière que, lorsqu'il porte le revêtement déposé par pyrolyse, il présente une couche superficielle de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur appauvrie d'une
5 quantité de sodium d'au moins 5 milligrammes de Na^+ par mètre carré, par comparaison avec une couche immédiatement sousjacente de même épaisseur.
2. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que la dite couche superficielle est appauvrie en ions sodium d'au moins 10 mg/m^2 .
3. Produit selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que
10 la concentration en ions sodium à la surface du verre est inférieure à 80% de la concentration en ions sodium à une profondeur de $1\mu\text{m}$.
4. Produit selon la revendication 3, caractérisé en ce que la concentration en ions sodium à la surface du verre est inférieure à 50% de la concentration en ions sodium à une profondeur de $1\mu\text{m}$.
- 15 5. Produit selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le revêtement déposé par pyrolyse ne contient pas d'ions sodium en une quantité supérieure à 10 mg/cm^3 du revêtement.
6. Produit selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le revêtement déposé par pyrolyse est surmonté d'au moins une autre couche.
- 20 7. Produit selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le dit verre est du verre sodo-calcique désalcalinisé.
8. Procédé de fabrication d'un produit verrier en feuille portant un revêtement déposé par pyrolyse, caractérisé en ce que, avant le dépôt du revêtement, le verre est soumis à un traitement de désalcalinisation en l'exposant à une
25 atmosphère acide de telle manière que, dans la feuille résultante désalcalinisée et portant le revêtement, une couche superficielle du verre de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur est appauvrie d'une quantité de sodium d'au moins 5 milligrammes de Na^+ par mètre carré, par comparaison avec une couche immédiatement sousjacente de même épaisseur.
- 30 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que, dans le dit traitement de désalcalinisation, le verre est exposé à une atmosphère contenant un gaz acide pendant que sa température est supérieure à 200°C et reste exposé à une telle atmosphère pendant une période au cours de laquelle, ou au moins à la fin de laquelle, sa température est inférieure à 350°C , et en ce que le verre
35 désalcalinisé est ensuite lavé, réchauffé et mis en contact, tandis que sa

température est au moins 400°C, avec de la matière formatrice de revêtement qui réagit pyrolytiquement au contact du verre et forme sur ce dernier un revêtement pyrolytique adhérent.

5 10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que le verre est désalcalinisé par étapes, le verre étant, dans une première étape, désalcalinisé en l'exposant à un gaz acide pendant une période d'au moins 1 minute tandis que la température du verre est supérieure à 400°C et le verre ainsi désalcalinisé étant, dans une étape suivante, davantage désalcalinisé en l'exposant à un gaz acide pendant au moins 3 minutes alors que la température du verre est
10 inférieure d'au moins 50°C à la température ou à la température minimum du verre pendant la dite première étape, et est comprise entre 400°C et 250°C.

11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que le verre est exposé à la dite atmosphère acide pendant une période à la fin de laquelle la température du verre est inférieure à 300°C.

15 12. Procédé selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que le verre est exposé à la dite atmosphère acide seulement lorsque sa température est inférieure à 350°C.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le verre est exposé à la dite atmosphère acide seulement lorsque sa température est inférieure à 300°C.
20

14. Procédé selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que la température du verre est comprise entre 400°C et 500°C pendant une partie de la période où il est exposé à la dite atmosphère acide.

15. Procédé selon l'une des revendications 8 à 14, caractérisé en ce
25 qu'on laisse refroidir le verre d'au moins 60°C pendant qu'il est exposé de manière substantiellement continue à l'atmosphère acide.

16. Procédé selon l'une des revendications 8 à 15, caractérisé en ce que la température du verre est inférieure à 350°C pendant au moins 20% de la période où il est exposé à la dite atmosphère acide.

30 17. Procédé selon l'une des revendications 8 à 16, caractérisé en ce qu'on fait circuler de manière continue la dite atmosphère acide en contact avec le verre.

18. Procédé selon l'une des revendications 8 à 17, caractérisé en ce que la dite atmosphère acide comprend du trioxyde de soufre.

35 19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le dit trioxyde de soufre est introduit dans la dite atmosphère en faisant passer dans des conditions oxydantes du dioxyde de soufre sur un catalyseur favorisant l'oxydation.

20.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'on utilise du pentoxyde de vanadium en tant que catalyseur.

21. Procédé selon l'une des revendications 19 ou 20, caractérisé en ce qu'on fait passer du dioxyde de soufre sur un dit catalyseur favorisant l'oxydation de telle manière que l'oxydation se produise à une température d'au moins 400°C.

22. Procédé selon l'une des revendications 18 à 21, caractérisé en ce qu'on fait passer du dioxyde de soufre sur un dit catalyseur favorisant l'oxydation en mélange avec un excès d'air, l'air étant présent en une quantité d'au moins trois fois la quantité stoechiométriquement nécessaire pour oxyder complètement le dioxyde de soufre.

23. Procédé selon l'une des revendications 18 à 22, caractérisé en ce que le dit gaz acide comprend un composé organofluoré qui se décomposera en libérant des ions fluor.

24. Procédé selon l'une des revendications 8 à 23, caractérisé en ce que le verre est revêtu par pyrolyse d'un revêtement conducteur d'oxyde métallique.

25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que la dite matière formatrice de revêtement réagit pour former un revêtement d'oxyde d'étain.

26. Procédé selon l'une des revendications 24 ou 25, caractérisé en ce que le dit verre et le dit revêtement conducteur sont transparents et en ce qu'un autre revêtement est formé sur le revêtement conducteur.

27. Verre portant un revêtement déposé par pyrolyse fabriqué par un procédé selon l'une des revendications 8 à 26.

