

Brevet N° **86666**  
du 14.11.1986  
Titre délivré 26 JUIN 1987

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

BL-3948



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

M.5.87  
aj. 6m.

## Demande de Brevet d'Invention

### I. Requête

La société dite GLAVERBEL S.A., Chaussée de la Hulpe 166, 1170 Bruxelles, Belgique, représentée par E.T.Freylinger & E.Meyers, Ing. Cons. en propr. ind., 46 rue du Cimetière, Luxembourg agissant en qualité de mandataires

dépose(nt) ce quatorze novembre mil neuf cent quatre vingt six à 15<sup>00</sup> 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:  
Procédé et dispositif pour former un revêtement sur du verre.

- la description en langue française de l'invention en trois exemplaires;
- huit planches de dessin, en trois exemplaires;
- la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 31.10.86 + 18.11.86
- la délégation de pouvoir, datée de Luxembourg le 13.11.1986;
- le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):  
Jean-François THOMAS, rue du Ruhaux 10, B - 1340 Ottignies  
Robert TERNEU, rue des Manants, 6, B - 6218 Thiméon  
Albert VAN CAUTER, Bd Paul Janson, 49, B - 6000 Charleroi  
Robert VAN LAETHEM, Les Morlènes, B - 6270 Gerpinnes  
(Loverval)

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

le (9) vingt décembre mil neuf cent quatre vingt cinq sous le N° (10) 85 31 424 au nom de (11) GLAVERBEL S.A.

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

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 six 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: 14.11.1986

à 15<sup>00</sup> heures



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

p. d.  
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. ...." - (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, États 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.

Revendication de la priorité de la  
demande de brevet déposée en Grande Bretagne  
le 20.12.1985 sous le no 85 31 424

Mémoire descriptif déposé à l'appui d'une  
demande de brevet d'invention pour:

Procédé et dispositif pour former un revêtement  
sur du verre.

---

GLAVERBEL S.A.  
Chaussée de la Hulpe 166  
1170 Bruxelles  
Belgique

La présente invention concerne un procédé de formation par voie pyrolytique d'un revêtement d'oxyde métallique sur la face supérieure d'un substrat de verre chaud en forme de feuille ou de ruban pendant son acheminement vers l'aval le long d'un parcours passant sous une chambre ouverte vers le bas, le revêtement étant formé à partir de vapeur de matière formatrice de revêtement et d'un gaz oxydant qui sont amenés dans la direction aval le long d'un passage de cette chambre auquel cette face de substrat est exposée.

L'invention concerne également un dispositif pour la formation par pyrolyse d'un revêtement d'oxyde métallique sur la face supérieure d'un substrat de verre chaud en forme de feuille ou de ruban, comprenant des moyens de transport pour acheminer un tel substrat vers l'aval le long d'un parcours et un toit délimitant une chambre ouverte vers le bas sur ce parcours, comprenant un passage le long duquel de la vapeur de matière formatrice de revêtement et du gaz oxydant peuvent être amenés dans la direction aval en contact avec la face supérieure du substrat pendant son déplacement.

De tels procédés et de tels dispositifs sont utiles pour fabriquer du verre portant des revêtements destinés à différents usages; le revêtement est choisi pour conférer au verre des propriétés particulières. Des exemples spécialement importants de revêtements qui peuvent être appliqués sur du verre sont ceux destinés à réduire l'émissivité de la face portant le revêtement vis-à-vis du rayonnement infra-rouge, spécialement du rayonnement infra-rouge ayant des longueurs d'ondes supérieures à  $3\mu\text{m}$ , et ceux destinés à réduire le facteur de transmission énergétique totale du verre portant le revêtement vis-à-vis du rayonnement solaire. Il est connu, par exemple, de pourvoir du verre d'un revêtement à faible émissivité vis-à-vis de l'infra-rouge constitué de dioxyde d'étain, pour conserver la chaleur, et il est également connu de pourvoir du verre d'un revêtement réduisant le facteur de transmission énergétique solaire constitué d'un oxyde métallique tel que du dioxyde de titane ou d'un mélange d'oxydes métalliques tels que

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CoO + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dont le but principal est de réduire l'apport calorifique dû au soleil ou l'éblouissement.

Parce que les revêtements appliqués ont habituellement des épaisseurs comprises entre 30nm et 1200nm, en fonction de la nature de la matière constituant le revêtement et des propriétés requises, des variations d'épaisseur du revêtement ne signifient pas seulement que l'émissivité vis-à-vis de l'infrarouge ou la transmission énergétique voulues ne sont pas atteintes uniformément, mais aussi que des effets d'interférence préjudiciables peuvent se produire. Une épaisseur régulière et uniforme est dès lors importante pour l'obtention d'une bonne qualité optique aussi bien que pour l'obtention de l'émissivité ou de la transmission voulues. On notera que des revêtements qui sont appliqués sur du verre destiné à des vitrages doivent posséder une qualité optique élevée et uniforme. Les revêtements doivent pour cette raison être dépourvus de taches et d'autres défauts localisés.

Il est connu de déposer des revêtements à partir de matière formatrice de revêtement en phase vapeur, (par opposition à la phase liquide), et ceci peut favoriser l'absence de défauts localisés. Cette absence de défauts localisés est obtenue en dirigeant des courants séparés de vapeur hautement concentrée de matière formatrice de revêtement et de gaz oxydant vers le substrat de manière qu'ils se mélangent et réagissent seulement quand ils sont en contact avec le substrat, de sorte que l'oxyde se forme directement sur le substrat et non pas dans l'atmosphère qui le surmonte, d'où des particules pourraient tomber sur le substrat et s'incorporer dans le revêtement en y formant des défauts. L'atmosphère chargée de vapeur est ensuite aspirée du voisinage du substrat avant que de la vapeur de matière formatrice de revêtement refroidie ou des produits de réaction formés dans l'atmosphère non en contact avec le substrat puissent se déposer et former des défauts sur ou dans le revêtement en cours de formation.

Les techniques de dépôt de revêtement en phase

vapeur connues n'ont pas eu pour résultat la formation de revêtements ayant une régularité d'épaisseur suffisante pour satisfaire aux exigences commerciales de qualité toujours croissantes, spécialement pour les vitrages de grandes dimensions qui sont de plus en plus demandés par la pratique architecturale moderne. Des essais ont été effectués en vue d'introduire un courant concentré de vapeur de matière formatrice de revêtement dans la chambre de traitement, uniformément dans le temps et sur la totalité de la largeur du substrat à revêtir et des matières formatrices de revêtement plus volatiles ont été choisies au cours de tentatives pour faciliter cette technique. Différentes mesures ont également été prises pour modifier les techniques connues en vue d'assurer un écoulement soigneusement contrôlé des vapeurs de matière formatrice de revêtement, sans turbulence au contact du substrat pendant la formation du revêtement. Malheureusement, on a trouvé qu'il était impossible d'exercer le degré de contrôle requis sur l'introduction de la vapeur et son comportement dans la chambre de traitement lorsqu'on opère à l'échelle commerciale; il en résulte que des variations d'épaisseur imprévisibles se produisent dans le revêtement et qu'une certaine proportion du verre revêtu produit n'est pas acceptable.

La présente invention constitue une orientation radicalement différente de ce qu'on a cru précédemment désirable, et même essentiel, et a pour objet de fournir un procédé de formation d'un revêtement par voie pyrolytique qui est plus facile à mettre en oeuvre tout en produisant un revêtement de qualité optique élevée et uniforme et d'épaisseur plus régulière, et qui se prête facilement à la formation de revêtements sous des vitesses élevées.

La présente invention fournit un procédé de formation par voie pyrolytique d'un revêtement d'oxyde métallique sur la face supérieure d'un substrat de verre chaud en forme de feuille ou de ruban pendant son acheminement vers l'aval le long d'un parcours passant sous une chambre ouverte vers le bas, le revêtement étant formé à partir de vapeur de

matière formatrice de revêtement et d'un gaz oxydant qui sont amenés dans la direction aval le long d'un passage de la dite chambre et auquel la dite face de substrat est exposée, caractérisé en ce que de la matière formatrice de revêtement et du gaz oxydant sont introduits dans une zone de mélange de la chambre située dans ou de manière adjacente à l'extrémité amont du dit passage, en ce que de l'énergie calorifique est fournie à la dite zone de mélange et la matière formatrice de revêtement et le gaz oxydant sont mélangés intimement dans cette zone de mélange alors qu'ils sont exposés au substrat mais à une hauteur telle que la formation du revêtement commence au départ d'un mélange de vapeur substantiellement homogène, et en ce que l'on fait s'écouler le dit mélange en continu le long du dit passage, en contact avec la face supérieure du substrat.

On a trouvé que la présente invention facilite la formation de revêtements de qualité élevée et uniforme et permet à de tels revêtements d'avoir une épaisseur plus régulière que cela n'a été possible jusqu'à ce jour.

L'invention est avantageuse pour la formation de revêtements minces, mais également pour la formation de revêtements relativement épais, par exemple de plus de 200nm. On a remarqué que l'enlèvement rapide de l'atmosphère chargée de vapeurs n'est pas indispensable pour l'obtention de revêtements dépourvus de défauts, de sorte qu'un temps plus long peut être consacré à la croissance d'un revêtement de l'épaisseur voulue.

Il est surprenant d'obtenir un revêtement qui soit substantiellement dépourvu de variations imprévisibles d'épaisseur alors qu'un mélange intime de matière formatrice de revêtement et d'atmosphère oxydante est réalisé à l'intérieur de la zone de mélange et exposé au substrat, mais à une hauteur telle que la formation du revêtement commence au départ d'un mélange de vapeurs substantiellement homogène, et s'écoule le long du passage en contact avec le substrat.

Il est également remarquable qu'un tel mélange n'entraîne pas la formation prématurée de produits de réac-

tion, à des endroits qui ne sont pas en contact avec le substrat, dans l'atmosphère acheminée le long du passage au dessus du substrat, qui pourraient tomber sur le revêtement et y former des dépôts nuisibles cause de défauts sur ou  
5 dans le revêtement. Une explication possible de ce phénomène réside dans le fait que la zone de mélange s'ouvre vers le bas sur le parcours du substrat et que de l'énergie calorifique lui est fournie, soit par le substrat lui-même, soit par des moyens de chauffage complémentaires, ce qui permet  
10 de maintenir des produits de réaction présents dans l'atmosphère à une température suffisamment élevée pour qu'ils ne causent en pratique pas de problèmes.

L'adoption de la présente invention facilite fortement l'introduction de grands volumes de matière formatrice  
15 de revêtement dans la chambre, ce qui peut être nécessaire pour la formation de revêtements assez épais. Elle facilite fortement la manipulation de la matière formatrice de revêtement avant son entrée dans la zone de mélange et elle permet d'utiliser de la matière formatrice de revêtement de  
20 volatilité moindre que celle nécessitée par les techniques de formation de revêtement en phase vapeur connues, et de la sorte un choix plus large de matières formatrices de revêtement est disponible, en particulier de matières formatrices de revêtement moins coûteuses.

25 De manière typique, les procédés de formation de revêtement en phase vapeur connus antérieurement sont mis en oeuvre dans des chambres assez courtes (une longueur de moins de 1 mètre est courante), et, en fonction évidemment de la vitesse du substrat, ceci implique un temps de contact  
30 entre les vapeurs de matière formatrice de revêtement et le substrat d'environ 2 à 5 secondes. Ce temps de séjour est limité, de sorte que des produits de réaction sont rapidement mis hors contact du revêtement naissant pour qu'ils n'y forment pas de défauts. Evidemment, un aussi bref temps  
35 de séjours est une des raisons pour lesquelles ces procédés ne se prêtent pas à la formation de revêtements assez épais. En net contraste avec ceci, lorsqu'on met en oeuvre la

présente invention, la chambre peut avoir une longueur qui est liée à la vitesse d'acheminement du substrat de telle manière que tout incrément de la longueur du substrat reste exposé à de la vapeur de matière formatrice de revêtement pendant 20 secondes et même davantage. Ceci facilite la formation de revêtements épais, par exemple de plus de 200nm, ce qui peut être exigé pour des revêtements de protection contre le rayonnement infra-rouge, et on a trouvé de manière assez surprenante qu'il n'y a pas d'effet néfaste sur la qualité du revêtement formé. On notera que si le revêtement est formé entre la sortie d'une installation de formage de ruban et une galerie de recuisson, la vitesse d'avancement du ruban est régie par la vitesse de formation du ruban, et celle-ci variera selon la capacité et le type d'installation de formage, que ce soit par exemple une machine d'étirage de verre ou une installation de production de verre flotté, et également selon l'épaisseur du verre qu'on produit. Cependant les vitesses d'avancement d'un ruban de verre même les plus élevées sont habituellement inférieures à 12 mètres par minute, et de ce fait, un temps d'exposition de 20 secondes peut habituellement être assuré si le passage a une longueur telle que son extrémité aval est à 5 mètres au moins de l'endroit où commence la formation du revêtement.

La manière précise dont la matière formatrice de revêtement est introduite dans la chambre n'est pas critique pour l'obtention d'une épaisseur régulière. La matière formatrice de revêtement peut être introduite dans la zone de mélange de la chambre dans une ou plusieurs direction(s) qui n'entrecoupe(nt) pas le substrat, mais elle est de préférence introduite vers le bas et dans la direction aval de manière à favoriser un écoulement général vers l'aval de l'atmosphère à l'intérieur de la chambre.

La matière formatrice de revêtement peut par exemple être injectée dans la zone de mélange sous forme d'un aérosol, mais dans des formes spécialement préférées de réalisation de l'invention, la matière formatrice de revête-

ment est pulvérisée dans la zone de mélange sous forme d'un ou plusieurs courant(s) de gouttelettes. L'invention peut de ce fait être adaptée à la formation de revêtements qui n'ont été obtenus jusqu'à présent que par des techniques de formation de revêtement en phase liquide et ceci peut être effectué sans apporter certains désavantages connus, associés aux techniques antérieures de formation de revêtement en phase liquide. Dans de telles techniques antérieures, il est très difficile d'éviter la souillure du revêtement formé due à l'éclaboussement des gouttelettes pulvérisées lorsqu'elles atteignent le substrat. Ce problème ne doit pas survenir lorsqu'on adopte la présente invention. De plus, lorsqu'on utilise des techniques traditionnelles de formation de revêtement en phase liquide, le contact entre le substrat chaud et les quantités habituellement assez importantes de solution de matière formatrice de revêtement pulvérisée donne naissance à des difficultés considérables, spécialement lorsque le revêtement est déposé sur un ruban de verre chaud fraîchement formé, parce qu'il interfère avec un traitement de recuisson ultérieur. Il en résulte que le verre est mal recuit et, dans certains cas, que des contraintes résiduelles enfermées dans le ruban de verre après son refroidissement peuvent rendre sa découpe difficile et peuvent même dans certains cas le briser lorsqu'il est découpé en feuilles. Ce problème peut aussi être évité en adoptant la présente invention.

Avantageusement, des courants de matière formatrice de revêtement et du gaz sont introduits dans la dite zone de mélange dans différentes directions de manière à créer de la turbulence pour effectuer le dit mélange. Ceci constitue une manière très simple d'effectuer le mélange sans nécessiter de dispositif complémentaire de mélange qui serait soumis aux conditions relativement hostiles régnant dans la zone de mélange.

La température à laquelle les réactions de formation de revêtement se produisent a une influence importante sur la manière dont le revêtement se construit. En général,

non seulement les quantités de revêtement formées en un temps donné (taux de formation de revêtement) augmentent avec la température, mais aussi le rendement de la réaction formant le revêtement augmente avec la température et, de plus, on a trouvé que les revêtements formés à des températures plus élevées ont une meilleure adhérence au verre et dès lors une durabilité améliorée. En outre, plus la température de la chambre de traitement est élevée, moins il y a de risques que des vapeurs de matière formatrice de revêtement aient tendance à condenser sur sa voûte, d'où cette matière pourrait goutter et souiller le revêtement. Pour cette raison par exemple, on préfère fournir de la chaleur à la zone de mélange, au moins partiellement en y dirigeant du rayonnement calorifique. Ceci contribue à maintenir la température élevée qu'on a trouvée avantageuse pour la qualité et le rendement de formation du revêtement et particulièrement importante pour favoriser l'évaporation de la matière formatrice de revêtement lorsque celle-ci est introduite en phase liquide dans la zone de mélange de la chambre ouverte vers le bas.

De préférence, une partie au moins du gaz qui est amené dans la dite zone de mélange a été préchauffé. Ceci agit de manière particulièrement avantageuse en empêchant la condensation et en entraînant des vapeurs de matière formatrice de revêtement dans des conditions telles que, au contact du substrat, la perte calorifique de celui-ci est réduite.

Dans des formes de réalisation de l'invention spécialement préférées, de la matière de l'atmosphère à l'intérieur du dit passage est chauffée par le dessus. Ceci est particulièrement avantageux car empêche la condensation sur la voûte du passage, et permet également le contrôle des conditions de température la long du passage pour que celle-ci reste substantiellement constante et corresponde à l'augmentation du rendement et du taux de formation de revêtement, et à l'amélioration de la durabilité du revêtement.

Le passage peut être chauffé uniformément sur sa

largeur. toutefois on a noté en mettant en oeuvre des procédés traditionnels de formation de revêtement sur un ruban continu de verre fraîchement formé que le revêtement formé sur les bords du ruban tend à être plus mince qu'en son centre. Ce revêtement plus mince des bords tend à être régulier et prévisible et ce phénomène a été attribué à différentes causes, mais une cause que l'on doit particulièrement noter est que le ruban a une tendance naturelle à se refroidir via les parois latérales de la chambre, de sorte que les bords du ruban sont plus froids que son centre. En fait, on a remarqué avec une technique traditionnelle de formation d'un revêtement sur un ruban de verre chaud fraîchement formé, que même si le verre pénètre dans la chambre avec un profil de température substantiellement uniforme sur sa largeur, un sixième de la largeur du ruban à chacun de ses bords latéraux a une qualité inacceptable, et ainsi un tiers de la largeur totale du ruban est destiné au groisil. Cette tendance à former des revêtements marginaux plus minces peut être contracarrée en chauffant le passage différemment sur sa largeur, de sorte que de la matière de l'atmosphère surmontant les bords du ruban est chauffée davantage que celle au centre du passage.

Avantageusement, de la matière de l'atmosphère est écartée par aspiration de la dite face du substrat au moins à l'extrémité aval du dit passage. Ceci favorise un écoulement atmosphérique le long du substrat et en contact avec lui tout en exerçant seulement des forces diffuses sur la matière de l'atmosphère dans la portion amont de la chambre où commence la formation du revêtement. La qualité du revêtement peut être influencée défavorablement si des courants locaux forts existent dans cette portion amont. L'adoption d'une telle aspiration à l'extrémité aval favorise également l'enlèvement de produits de réaction et l'excès de matière formatrice de revêtement qui pourraient souiller le revêtement, en améliorant ainsi la qualité du revêtement formé. De préférence, de la matière de l'atmosphère est écartée du substrat par aspiration dans une canalisation d'évacuation

disposée à l'extrémité aval du dit passage et qui possède une ou plusieurs entrées disposées au dessus du substrat et s'étendant au travers d'au moins la majeure partie de sa largeur. Une telle aspiration frontale permet une aspiration accrue à l'extrémité aval de la chambre sans une augmentation proportionnelle de la vitesse du gaz pénétrant dans les aspirateurs, ce qui est important pour l'uniformité de l'écoulement de l'atmosphère chargée de matière formatrice de revêtement en contact avec le substrat. La matière aspirée peut de ce fait se déplacer substantiellement dans la direction aval jusqu'à ce qu'elle pénètre dans la canalisation, et ceci donne moins de perturbation au profil d'écoulement dans le passage. Une telle aspiration frontale sur au moins la majeure partie de la largeur du substrat est particulièrement souhaitable lorsque de très grandes quantités de matière formatrice de revêtement sont introduites dans la chambre.

Cependant, l'emploi d'une telle aspiration frontale seule peut donner naissance à une concentration plus élevée de vapeur de matière formatrice de revêtement au centre du passage que sur les bords du substrat. Ceci est une autre cause possible de revêtements plus minces sur les bords du substrat. Afin de réduire cette tendance et d'augmenter la largeur utile revêtue du substrat, on préfère spécialement que des forces d'aspiration soient générées dans une canalisation d'évacuation latérale disposée de manière que de la matière de l'atmosphère surmontant le substrat soit écartée latéralement de la partie centrale du parcours du substrat sur au moins une partie de la longueur du dit passage. L'adoption de cette caractéristique préférée donne des avantages qui sont considérés comme particulièrement importants. Elle favorise une bonne dispersion de l'atmosphère chargée de matière formatrice de revêtement sur la totalité de la largeur du substrat, en augmentant ainsi la largeur utile revêtue du substrat. De plus, elle permet d'enlever plus tôt des produits de réaction et l'excès de matière formatrice de revêtement qui pourraient former des dépôts

parasites sur le revêtement. En outre, en fonction des conditions de pression qui règnent au dessus et en dessous du substrat dans la chambre, de la matière de l'atmosphère en dessous du substrat peut avoir tendance à s'écouler vers le haut sur les côtés du substrat diluant ainsi l'atmosphère chargée de matière formatrice de revêtement surmontant le substrat, et ceci pourrait être une autre cause possible du revêtement plus mince sur les bords du substrat. Cette tendance est également empêchée dans la zone d'aspiration latérale.

De préférence, de la matière de l'atmosphère est aspirée latéralement sur une zone s'étendant substantiellement sur la totalité de la longueur du dit passage. Ceci augmente les avantages offerts par une telle aspiration vers l'extérieur. De nouveau, on a trouvé que la largeur utile revêtue peut être augmentée, et ceci est particulièrement utile lorsqu'on revêt un ruban continu de verre fraîchement formé. Dans des conditions optimales de mise en oeuvre, on a trouvé que le rendement de production de produit utile est limité moins par la qualité optique et l'épaisseur du revêtement sur les bords du ruban que par la qualité du verre lui-même sur ces bords. On se rappellera qu'en raison de différents facteurs, quelques centimètres sur chaque bord latéral d'un ruban de verre sont de forme irrégulière et de qualité optique inacceptable et doivent de toute manière être écartés ou utilisés en tant que groisil.

Dans certaines formes préférées de réalisation de l'invention, de la dite matière de l'atmosphère est aspirée latéralement à un niveau inférieur à celui du substrat. On a trouvé que l'adoption de cette caractéristique tend à retenir contre le ruban une couche dense d'atmosphère riche en matière formatrice de revêtement permettant la formation d'un revêtement uniforme sur la totalité de sa largeur, et augmentant les avantages offerts par l'aspiration latérale

On a mentionné ci-dessus la possibilité que de la matière de l'atmosphère s'écoule vers le haut au-delà des bords du substrat et dilue l'atmosphère chargée de matière

formatrice de revêtement qui le surmonte. En fonction des conditions de pression qui règnent au-dessus et en-dessous du substrat dans la chambre, l'atmosphère chargée de matière formatrice de revêtement peut aussi avoir tendance à s'écouler en-dessous du substrat où elle peut provoquer le dépôt d'un revêtement indésirable sur sa face inférieure. En fonction du profil de courants atmosphériques dans et en dessous de la chambre, ce revêtement indésirable peut être plus ou moins régulier, et si mince qu'il donne naissance à des effets d'interférence hautement préjudiciables; par exemple, ce peut être un revêtement plus ou moins régulier dont l'épaisseur décroît en direction du centre du substrat, ou ce peut être un revêtement assez irrégulier d'un profil qui pourrait rappeler les marques d'un jeu de jacquet. Cette tendance est dans une certaine mesure inhibée par l'aspiration vers l'extérieur, ainsi qu'on l'a mentionné plus haut, mais afin d'empêcher davantage cette tendance, dans des formes spécialement préférées de réalisation de l'invention, sur au moins une partie de la longueur de la chambre, l'écoulement de matière de l'atmosphère au-delà des bords latéraux du substrat et entre des zones situées verticalement au dessus et verticalement en dessous du substrat est entravé.

Une cause de défauts dans un revêtement formé par pyrolyse est la présence de particules de matière étrangère qui peuvent être incorporées dans le revêtement pendant sa formation. De la matière formatrice de revêtement non utilisée, des produits de réaction, y compris des produits de réaction intermédiaires et d'autres polluants tels que de la poussière (la matière formatrice de revêtement est elle-même considérée comme polluant partout où elle peut entrer en contact avec le verre chaud hormis dans la chambre) tendent à se répandre vers l'amont depuis la chambre dans laquelle la matière formatrice de revêtement est déchargée, aussi petite que soit l'ouverture d'entrée du verre dans cette chambre, et en fait ces polluants peuvent entrer en contact avec le verre avant qu'il n'atteigne la zone de revêtement

et former des dépôts nuisibles sur le substrat, y rester et être incorporés dans le revêtement en tant que défauts.

Dans des formes préférées de réalisation de l'invention, du gaz est déchargé dans l'environnement du substrat de manière à former un courant continu s'écoulant vers l'aval en-dessous de chaque bord marginal du substrat et le long d'au moins une partie de la longueur de la dite chambre.

De manière surprenante, on a trouvé que l'adoption de cette caractéristique préférée a pour résultat de clarifier de manière significative l'atmosphère qui serait en contact avec le verre avant son entrée dans la chambre, de sorte qu'il y a une réduction considérable de la quantité de polluants aptes à former des dépôts nuisibles sur le verre avant le dépôt du revêtement.

Une explication possible de ce phénomène est la suivante.

En amont de la chambre, il y aura une installation pour chauffer le substrat en verre, ou pour effectivement former un substrat en verre chaud, et en aval de la chambre, il y aura habituellement des moyens, par exemple une galerie de recuisson, permettant le contrôle du refroidissement du substrat revêtu. Dans de telles constructions, il peut y avoir un courant atmosphérique de retour qui s'écoule dans la direction amont en dessous du parcours du substrat. Comme ce courant de retour s'écoule vers l'amont, il peut avoir tendance à s'élever au dessus du parcours du substrat, de sorte que des polluants entraînés par celui-ci sont susceptibles de se déposer sur le substrat en formant des défauts enfermés dans le revêtement, soit à l'interface revêtement/-verre, soit dans l'épaisseur du revêtement.

Un tel soufflage de gaz en dessous du niveau du substrat offre également l'avantage très important de réduire la formation de revêtement indésirable sur la face inférieure et donc d'influencer favorablement la qualité du produit formé.

Avantageusement, un tel courant de gaz s'écoule en-

dessous du substrat sous la totalité de la largeur du substrat. L'adoption de cette caractéristique favorise la clarification de l'atmosphère sous le parcours du substrat de manière très efficace, en évitant ainsi des dépôts nuisibles prématurés de matière qui a été entraînée dans des courants de retour s'écoulant dans la direction amont en dessous du substrat.

De préférence, le gaz à décharger pour former un tel courant en-dessous du niveau du substrat est préchauffé jusqu'à une cinquantaine de °C de la température moyenne du substrat immédiatement avant son revêtement, de manière à réduire tout effet que l'injection de ce gaz peut avoir sur la température du substrat et/ou de l'atmosphère dans la zone de revêtement.

Dans des formes préférées de réalisation de l'invention, de l'air est introduit au travers du toit du dit passage. L'adoption de cette caractéristique préférée réduit la probabilité que de la matière formatrice de revêtement se dépose sur ce toit plutôt que sur le substrat qu'on désire revêtir, de sorte qu'il y a moins de risque qu'une telle matière tombe sur le substrat revêtu et souille le revêtement ou y provoque des défauts.

Avantageusement, l'écoulement vers l'aval de matière de l'atmosphère à laquelle la face du substrat est exposée est resserré par une réduction marquée de la hauteur du parcours d'écoulement disponible le long de la chambre. L'adoption de cette caractéristique concentre l'écoulement d'atmosphère chargée de matière formatrice de revêtement vers le bas près du substrat et ainsi et favorise ainsi le rendement de formation de revêtement. Cette caractéristique peut aussi impliquer une zone de mélange plus élevée, ce qui est utile pour l'évaporation de la matière formatrice de revêtement lorsqu'elle est introduite en phase liquide, et favorise le mélange de cette matière formatrice de revêtement avec du gaz oxydant et entretient un réservoir de matière atmosphérique uniformément chargé en vapeurs de matière formatrice de revêtement d'où celle-ci peut être

tirée vers l'aval dans et le long du passage.

De préférence, au moins deux courants gazeux dirigés obliquement vers l'intérieur sont introduits dans la chambre pour resserrer la largeur du courant de vapeur s'écoulant le long d'au moins une partie du passage. De cette manière, on peut empêcher le courant de vapeur de s'écouler en dessous des bords latéraux du substrat où il serait perdu. Ceci protège également les parois latérales de la chambre contre la corrosion par de la matière formatrice de revêtement et des produits de réaction, et peut créer des courants de gaz relativement propres le long de ces parois latérales en contribuant à éviter l'écoulement de vapeurs vers le bas depuis la chambre.

Dans des formes spécialement préférées de réalisation de l'invention, la chambre est substantiellement fermée à son extrémité aval pour prévenir l'échange de matière de l'atmosphère entre l'extrémité aval de la chambre et une autre région située plus en aval sur le parcours du substrat. Une telle fermeture peut par exemple être réalisée par une canalisation d'évacuation s'étendant au travers de la totalité de la largeur de la chambre à son extrémité aval. L'adoption d'une telle construction a l'avantage d'éviter toute dilution ou pollution de l'atmosphère à l'extrémité aval de la chambre à partir de la région plus en aval, et elle évite que des courants de l'atmosphère de la chambre n'interfèrent avec des traitements ultérieurs du substrat et le dépôt de matière supplémentaire non souhaitée sur le revêtement en aval de la chambre.

Dans des formes particulièrement préférées de réalisation de l'invention, le substrat en verre est un ruban fraîchement formé de verre chaud et le revêtement est formé après que ce ruban quitte une installation de formage, et avant son entrée dans une galerie de recuisson. La chambre peut de ce fait être disposée à un endroit où le verre est de toute manière à une température appropriée à l'évolution des réactions pyrolytiques donnant lieu à la formation de revêtement, de sorte que les frais qu'implique le

réchauffage du verre à une telle température sont évités ou substantiellement réduits. Il est également important que le revêtement soit produit à l'intérieur d'une chambre qui est physiquement distincte de l'installation de formage de ruban d'une part et de la galerie de cuisson d'autre part. Si une telle distinction n'est pas faite (et il est courant dans les propositions connues antérieurement dans ce domaine que le revêtement soit déposé à l'intérieur de la longueur de la galerie de cuisson), les conditions d'atmosphère à l'intérieur de la chambre sont alors perturbées par des courants de gaz s'écoulant de la galerie de cuisson et de l'installation de formage de ruban - de tels courants entraînent souvent de la poussière et d'autres polluants qui pourraient s'incorporer dans le revêtement en y créant des défauts - et il y a également un risque que le profil de courants d'atmosphère dans la galerie soit perturbé et conduise ainsi à des conditions de cuisson moins favorables.

Dans certaines formes préférées de réalisation de l'invention, on fait s'écouler du gaz préchauffé, vers l'aval dans la dite chambre, en contact avec le substrat. L'adoption de cette caractéristique est avantageuse car elle favorise un écoulement général vers l'aval de matière atmosphérique à l'intérieur de la chambre et conditionne l'atmosphère dans la zone où commence la formation du revêtement. Par exemple, dans certaines formes préférées de réalisation de l'invention, on fait pénétrer dans la dite chambre un tel gaz préchauffé, sous un débit volumique plus élevé sur les bords du substrat qu'en son centre. Ceci permet de compenser au moins partiellement la refroidissement de l'atmosphère à l'intérieur de la chambre par contact avec ses parois.

En fait, la présente invention peut avantageusement être combinée avec l'invention décrite dans la demande de brevet déposée le même jour par la Demanderesse et intitulée "Procédé et dispositif de formation d'un revêtement du verre par pyrolyse" et bénéficiant de la priorité de la demande de brevet britannique n° 85 31425 du 20/12/85, qui décrit et

revendique un procédé de revêtement par voie pyrolytique dans lequel un substrat de verre chaud en forme de feuille ou de ruban se déplace dans une direction aval au dessous d'une chambre ouverte vers le bas sur le substrat et dans lequel un revêtement est formé sur la face supérieure du dit substrat à partir de matière formatrice de revêtement, caractérisé en ce que l'ambiance gazeuse au voisinage immédiat de la face supérieure du substrat au moins dans la zone où la formation du revêtement commence, est contrôlée en introduisant en direction aval, dans la dite chambre, du gaz préchauffé qui entre dans la chambre en contact avec le substrat et forme une couverture qui recouvre le substrat au moins sur la longueur de cette zone.

La présente invention est particulièrement appropriée à la formation de revêtements à vitesse de croissance élevée, par exemple supérieure à 20nm/seconde, et pour former des revêtements relativement épais, tels que des revêtements d'environ 200nm d'épaisseur, et aussi pour former des revêtements très épais de 500nm à 1000nm d'épaisseur, sur un ruban de verre fraîchement formé se déplaçant de plusieurs mètres par minute depuis une cuve de flottage ou une autre installation de formage de verre plat.

Un usage particulièrement important d'un procédé selon l'invention est la formation de revêtements d'oxyde d'étain à partir de chlorure stanneux en tant que matière formatrice de revêtement. Des revêtements d'oxyde d'étain, qui réduisent l'émissivité vis-à-vis du rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde des surfaces de feuilles de verre sur lesquelles ils sont déposés, sont largement utilisés pour réduire la déperdition calorifique par les structures vitrées. Ceci n'est évidemment qu'un exemple d'utilisation du procédé. A titre d'autre exemple, le procédé peut être utilisé pour former un revêtement de dioxyde de titane ou d'un mélange d'oxydes tel qu'un mélange d'oxydes de cobalt, de fer et de chrome.

L'invention comprend également un dispositif pour la formation par pyrolyse d'un revêtement d'oxyde métallique

sur la face supérieure d'un substrat de verre chaud en forme de feuille ou de ruban, comprenant des moyens de transport pour acheminer un tel substrat vers l'aval le long d'un parcours et un toit délimitant une chambre ouverte vers le bas sur le dit parcours, comprenant un passage le long duquel de la vapeur de matière formatrice de revêtement et du gaz oxydant peuvent être amenés dans la direction aval en contact avec la face supérieure du substrat pendant son déplacement caractérisé en ce que le dit toit, dans ou de manière adjacente à l'extrémité amont du dit passage, délimite une zone de mélange qui s'ouvre vers le bas sur le parcours du substrat, en ce que des moyens sont présents pour injecter de la matière formatrice de revêtement dans la zone de mélange depuis une hauteur d'au moins 50cm au dessus du niveau du parcours du substrat, en ce que des moyens sont présents pour injecter du gaz oxydant dans la zone de mélange dans laquelle de la matière formatrice de revêtement et du gaz oxydant peuvent être mis en contact, mélangés et chauffés pour former une atmosphère comprenant un mélange intime de vapeur de matière formatrice de revêtement et de gaz oxydant, la dite zone de mélange étant en communication avec le dit passage pour permettre à un courant d'une telle atmosphère de s'écouler le long du dit passage à partir de la dite zone de mélange.

Un tel dispositif est particulièrement approprié à la formation de revêtements de haute qualité qui sont substantiellement dépourvus de variations imprévisibles d'épaisseur, à des vitesses de formation de revêtement élevées et en un procédé continu, par exemple un procédé tel que décrit ci-dessus. Le dispositif est de construction simple et il facilite la manipulation de grandes quantités de matière formatrice de revêtement telles que celles requises pour former des revêtements sur des substrats se déplaçant rapidement. Le dispositif peut être placé à tout endroit approprié.

Avantageusement, des moyens sont présents pour introduire des courants de matière formatrice de revêtement

et du gaz dans la dite zone de mélange dans différentes directions de manière à créer de la turbulence pour effectuer le dit mélange. Ceci évite la présence de tout dispositif de mélange supplémentaire.

5 De préférence, des moyens sont présents pour préchauffer au moins un courant de dit gaz pénétrant dans la zone de mélange. L'adoption de cette caractéristique empêche la condensation de vapeurs atmosphériques sur les parois et la voûte de la zone de mélange où elles pourraient provoquer  
10 de la corrosion, ou, dans des formes de réalisation où la zone de mélange est au dessus du substrat et ouverte sur lui, elles pourraient goutter en souillant ou en formant d'autres défauts sur le substrat qu'on revêt.

Dans certaines formes préférées de réalisation de  
15 l'invention, des moyens de chauffage par rayonnement sont présents dans la dite zone de mélange. Ceci constitue une manière très simple de fournir de la chaleur pour maintenir une concentration élevée de vapeur de matière formatrice de revêtement dans cette zone, et y empêcher également la  
20 condensation de cette vapeur.

Dans des formes spécialement préférées de réalisation de l'invention, des moyens sont présents pour introduire de l'énergie calorifique dans le dit passage par le dessus. Ceci empêche la condensation à cet endroit de  
25 vapeurs de matière formatrice de revêtement, et réduit ainsi les problèmes de corrosion du toit du passage, et permet également d'utiliser le dispositif de telle manière que les réactions de formation de revêtement se produisent à une température uniforme sur la longueur de ce passage, ce qui  
30 est avantageux pour le rendement de formation et la qualité du revêtement.

De préférence, des moyens sont présents pour exercer des forces d'aspiration sur de la matière de l'atmosphère dans un tel passage pour favoriser l'écoulement de  
35 cette matière le long du dit passage en direction de son extrémité aval et ensuite l'extraire du parcours du substrat. Un tel dispositif est facile à construire et aisé à

placer, et il favorise un écoulement général vers l'aval de matière atmosphérique à l'intérieur du passage sans nécessiter l'application de forces importantes causant une turbulence indésirable à l'extrémité amont du poste de traitement  
5 près de la surface du substrat.

Avantageusement, des moyens sont présents pour générer des forces d'aspiration dans une canalisation d'évacuation latérale disposée de manière que de la matière de l'atmosphère surmontant le substrat soit écartée latérale-  
10 ment de la partie centrale du parcours du substrat sur au moins une partie de la longueur du dit passage, puisque ceci favorise une distribution plus uniforme de matière atmosphérique à l'intérieur du passage et peut avoir pour résultat un accroissement du rendement de formation de revêtement et  
15 de la largeur utile revêtue. Ceci est également utile pour enlever l'excès de matière formatrice de revêtement et les produits de réaction avant qu'ils n'atteignent l'extrémité du passage réduisant ainsi le risque de corrosion des parois du passage. Ces avantages sont accrus si, ainsi qu'on le  
20 préfère, la dite canalisation d'évacuation latérale est disposée de manière à aspirer de la dite matière de l'atmosphère vers l'extérieur sur une zone s'étendant substantiellement sur la totalité de la longueur du dit passage.

Dans certaines formes préférées de réalisation de  
25 l'invention, les entrées de la dite canalisation d'évacuation latérale sont disposées en dessous du niveau du dit parcours. Outre que cette disposition facilite la formation de revêtement en maintenant contre la face du substrat à revêtir une couche de vapeurs denses de matière formatrice  
30 de revêtement, elle est avantageuse parce qu'elle facilite l'inspection visuelle à l'intérieur du passage au travers d'ouvertures qui peuvent être ménagées dans ses parois latérales.

Dans des formes spécialement préférées de réalisation  
35 tion de l'invention, le dit passage a un toit qui converge vers le substrat en verre dans la direction aval. Ceci oblige la matière atmosphérique à l'intérieur du passage à

rester en contact avec le substrat, même si la quantité de matière dans ce passage va en diminuant, par exemple en raison de l'aspiration latérale de matière le long des côtés de ce passage.

5 Dans des formes spécialement préférées de réalisation de l'invention, sur au moins une partie de la longueur de la chambre, des moyens sont présents pour empêcher l'écoulement de matière de l'atmosphère au-delà des bords latéraux du substrat et entre des zones situées verticalement au dessus et verticalement en dessous du substrat. Un tel écoulement indésirable de matière atmosphérique pourrait provoquer le dépôt irrégulier de matière formatrice de revêtement sur la face supérieure et/ou sur la face inférieure du substrat, spécialement sur ses bords latéraux.

15 De préférence, de tels moyens pour empêcher l'écoulement comprennent des déflecteurs, puisque ceci constitue une manière très simple d'obtenir le résultat souhaité. De tels déflecteurs peuvent être disposés de manière à créer une chambre de traitement substantiellement fermée, de sorte que l'atmosphère qu'elle contient n'est pas affectée par des courants gazeux externes. Une manière très simple et préférée d'obtenir une telle fermeture substantielle est de choisir comme moyen de transport du substrat des rouleaux qui sont amincis sur chaque bord du parcours du substrat pour créer un espace destiné à insérer les dits déflecteurs entre les rouleaux et les marges du parcours du substrat. Ceci permet la formation de revêtement sur la totalité de la face supérieure du substrat.

Dans certaines formes préférées de réalisation de l'invention, des moyens sont présents pour décharger du gaz dans l'environnement du substrat de manière à former un courant continu s'écoulant vers l'aval en-dessous de chaque bord marginal du parcours du substrat et le long d'au moins une partie de la longueur de la dite chambre. L'emploi d'un tel dispositif offre certains avantages importants en réduisant la dépôt indésirable de matière formatrice de revêtement sur la face inférieure du substrat et en favorisant la

qualité optique du revêtement que l'on forme, spécialement en ce qui concerne l'absence relative de défauts formés à l'interface revêtement/verre.

5 Ces avantages sont accrus lorsque, ainsi qu'on le préfère, les moyens pour former un tel courant en dessous du parcours du substrat sont disposés pour décharger du gaz de manière à former un courant sous la totalité de la largeur du substrat.

10 De préférence, des moyens sont présents pour introduire de l'air au travers du toit du dit passage. Cet air peut être introduit de manière à s'écouler le long du passage en le protégeant de la corrosion par les vapeurs à l'intérieur du passage.

15 Dans certaines formes préférées de réalisation de l'invention, le toit du dit passage comprend des ventelles pour contrôler l'introduction d'air, puisque ceci est un dispositif très simple et bon marché pour obtenir le résultat souhaité, quoique, dans d'autres formes préférées de réalisation de l'invention, le toit du dit passage est  
20 poreux et en des moyens sont présents pour souffler de l'air au travers d'un tel toit. Ceci donne une protection très efficace du toit.

Le dit toit présente avantageusement une diminution de hauteur marquée au dessus du parcours du substrat, dans  
25 la direction aval, de manière à resserrer l'écoulement de vapeur le long de la chambre vers l'aval. L'adoption de cette caractéristique permet d'avoir en amont une zone relativement élevée qui donne suffisamment de place pour effectuer un bon mélange et qui peut servir de réservoir de  
30 vapeurs de matière formatrice de revêtement, qui sont ensuite forcées de s'écouler vers le bas en direction du substrat et le long de celui-ci vers l'extrémité aval de la chambre en un courant concentré et uniforme qui est bénéfique à la formation de revêtement à partir de phase vapeur.

35 Dans certaines formes préférées de réalisation de l'invention, le toit est incurvé et sa portion aval ferme le sommet du dit passage. On a trouvé que ceci favorise la

régularité de l'écoulement général vers l'aval, dans la chambre de traitement, de l'atmosphère chargée de vapeurs de matière formatrice de revêtement, ce qui est avantageux pour l'uniformité du revêtement qui y est formé.

5 De préférence, au moins deux injecteurs de gaz dirigés obliquement vers l'intérieur sont disposés dans la dite chambre pour resserrer la largeur du courant de vapeur s'écoulant le long d'au moins une partie du passage. L'emploi de tels injecteurs permet de protéger les parois  
10 latérales de la chambre contre l'action corrosive de la matière formatrice de revêtement vaporisée et des produits de réaction.

Avantageusement, la dite chambre a une longueur de 5 mètres au moins. L'emploi d'une aussi longue chambre est  
15 particulièrement avantageux car il permet d'augmenter le rendement de formation du revêtement, ce qui est utile pour former des revêtements relativement épais, par exemple des revêtements de plus de 400nm d'épaisseur, sur un substrat se déplaçant assez rapidement, par exemple un ruban de verre  
20 flotté fraîchement formé.

De préférence, le dit passage occupe au moins les 2 derniers mètres aval de la longueur de la dite chambre et a une hauteur ou une hauteur maximum ne dépassant pas 75cm au dessus du parcours du substrat. On a trouvé que l'adoption  
25 de cette caractéristique est également avantageuse en favorisant la vitesse de formation du revêtement, particulièrement dans la formation de revêtements relativement épais, par exemple des revêtements de plus de 400nm d'épaisseur.

Dans les formes préférées de réalisation de l'in-  
30 vention, une pelle incurvée s'étendant au travers d'au moins la majeure partie du parcours du substrat est présente à l'extrémité aval de la dite chambre, la dite pelle délimitant en partie au moins une entrée de canalisation d'évacuation. Un tel dispositif est facile à construire et aisé à  
35 placer. L'emploi d'une pelle incurvée est particulièrement recommandé pour guider la matière à aspirer de manière régulière, dans l'entrée de la canalisation d'évacuation, et

contribue à éviter des à-coups de contre-pression qui pourraient rompre les courants atmosphériques dans le passage. Il est particulièrement souhaitable de placer une telle pelle qui s'étend sur la totalité de la largeur de la chambre et que celle-ci soit ajustable en hauteur au dessus du parcours du substrat, par exemple par un montage pivotant, de manière à obtenir la fermeture maximum de l'extrémité aval de la chambre.

Dans des formes de réalisation de l'invention spécialement préférées, une paroi de barrage est disposée au-dessus du parcours du substrat, s'étend au travers de la totalité de sa largeur et ferme substantiellement l'extrémité aval de la dite chambre. Ceci constitue un moyen très simple de mettre l'intérieur de la chambre à l'abri de l'influence des changements des conditions régnant immédiatement en aval de l'extrémité de celle-ci, et vice versa. Une telle paroi de barrage peut par exemple être constituée par la pelle d'évacuation.

Dans des formes de réalisation de l'invention particulièrement préférées, le poste de traitement est disposé entre la sortie d'une installation de formage de ruban et l'entrée d'une galerie de cuisson. Lorsque cette condition est réalisée, le verre peut atteindre le poste de traitement à une température qui est, ou qui est proche de, celle requise pour que les réactions de formation de revêtement par pyrolyse se produisent. Dès lors, l'adoption de cette caractéristique dispense de la présence d'un dispositif de chauffage spécial tel qu'il serait nécessaire pour augmenter la température du verre à revêtir depuis la température ambiante.

Dans certaines formes particulièrement préférées de réalisation de l'invention, des moyens sont présents pour faire s'écouler du gaz au travers d'une fente d'entrée du substrat dans la dite chambre depuis l'amont de celle-ci et pour préchauffer ce gaz, et avantageusement, les moyens provoquant une telle entrée de gaz, et/ou la forme de la fente d'entrée, sont ajustables de manière à ce que le débit

volumique d'un tel gaz soit plus grand sur les bords du parcours du substrat qu'en son centre. L'adoption de cette caractéristique favorise un écoulement général vers l'aval de matière atmosphérique à l'intérieur de la chambre et conditionne l'atmosphère régnant dans la zone où commence la formation du revêtement. Par exemple, il peut permettre la compensation au moins partielle du refroidissement de l'atmosphère régnant dans la chambre par contact avec ses parois latérales.

10 Un dispositif selon la présente invention peut avantageusement incorporer une ou plusieurs des caractéristiques décrites dans la demande de brevet déposée le même jour par la Demanderesse et intitulée "Procédé et dispositif de formation d'un revêtement par pyrolyse" et bénéficiant de la priorité de la demande de brevet britannique n° 85 31425 du 20/12/85, qui décrit et revendique un dispositif pour la formation par pyrolyse d'un revêtement de composé métallique sur la face supérieure d'un substrat de verre chaud en forme de feuille ou de ruban, comprenant des moyens de transport pour acheminer un tel substrat vers l'aval le long d'un parcours, un toit délimitant une chambre ouverte vers le bas sur le dit parcours et des moyens pour délivrer de la matière formatrice de revêtement dans la dite chambre, caractérisé en ce qu'en amont de la dite chambre est disposée une antichambre qui communique avec la chambre via une fente d'entrée qui est délimitée en partie par le parcours du substrat, et via laquelle on peut faire entrer du gaz dans la chambre de manière à former (lorsque le dispositif est en fonctionnement) une couverture qui recouvre la face supérieure du substrat le long d'une première partie de la longueur de la dite chambre, et en ce que des moyens sont présents pour préchauffer de manière contrôlable le gaz formant la dite couverture.

L'invention sera maintenant décrite plus en détail en se référant aux dessins schématiques annexés qui représentent différentes formes de réalisation de dispositifs selon l'invention et par des exemples de procédés spéci-

figues selon l'invention mis en oeuvre au moyen de tels dispositifs.

Dans les dessins, la figure 1 est une vue latérale en coupe d'une forme de réalisation d'un dispositif de formation de revêtement selon l'invention,

La figure 2, du côté gauche, est une coupe suivant la ligne IIA-IIA de la figure 1 et, du côté droit, une coupe suivant la ligne IIB-IIB de la figure 1,

La figure 3 est une coupe suivant la ligne III-III de la figure 1,

La figure 4 est une coupe suivant la ligne IV-IV de la figure 1,

Les figures 5 et 6 sont respectivement des vues latérales en coupe d'une deuxième et d'une troisième formes de réalisation de dispositifs de formation de revêtement selon l'invention,

La figure 7 est une coupe suivant la ligne VII-VII de la figure 6,

La figure 8 est une vue latérale en coupe d'une quatrième forme de réalisation d'un dispositif de formation de revêtement selon l'invention,

La figure 9 est une coupe suivant la ligne IX-IX de la figure 8,

La figure 10 est une vue de détail représentant une variante de construction regardée dans la même direction que la figure 9, et

La figure 11 est une vue latérale en coupe d'une cinquième forme de réalisation d'un dispositif de formation de revêtement selon l'invention.

#### 30 FIGURES 1 A 4

Dans les figures 1 à 4, un dispositif pour la formation par pyrolyse d'un revêtement de composé métallique sur la face supérieure d'un substrat de verre chaud 1 en forme de feuille ou de ruban, comprend des moyens de transport tels que des rouleaux 2 pour acheminer un tel substrat dans la direction aval 3 le long d'un parcours également 35 indiqué par la référence numérique 1. Le parcours 1 traverse

un poste de traitement 4 comprenant un toit 5 délimitant une chambre 6 s'ouvrant vers le bas sur le parcours du substrat 1. Le toit 5 délimite une zone amont élevée 7 de la chambre 6 ayant une cloison d'extrémité amont 8 et se terminant par une paroi verticale 9 à son extrémité aval, en dessous de laquelle une fente de sortie 10 donne, à de l'écoulement de vapeur, communication avec un passage 11 qui constitue une continuation vers l'aval, de moindre hauteur, de la zone amont 7, et qui donne à la chambre de traitement une longueur totale de 2 mètres au moins, et de préférence de 5 mètres au moins.

En variante, le toit continue horizontalement, de sorte que le passage 11 a la même hauteur que la zone amont 7.

Des moyens sont présents pour délivrer de la matière formatrice de revêtement et du gaz oxydant dans la zone amont 7 de la chambre 6 et pour soumettre ces matières à des forces de mélange, de manière à les mélanger à l'intérieur de la zone amont 7. Les moyens pour délivrer de la matière formatrice de revêtement dans une telle zone de mélange 7 sont illustrés plus clairement dans la figure 3.

De tels moyens comprennent une canalisation de déchargement 12 traversant chacune des parois latérales 13 de la chambre 6, et contenant un ventilateur 14 pour introduire de l'air dans la zone de mélange 7. L'air débité est de préférence préchauffé, par exemple par des brûleurs ou par un échangeur de chaleur [non représenté(s)], par exemple à une température moyenne comprise entre 300°C et 500°C. Une canalisation 15 d'amenée de matière formatrice de revêtement liquide aboutit à un ajutage 16 disposé dans l'embouchure de chaque canalisation de déchargement 12 et dirigé vers la zone de mélange 7. Les ajutages 16 sont des pulvérisateurs ultra-sonores et génèrent un aérosol, ou un brouillard de micro-gouttelettes, de matière formatrice de revêtement. Celle-ci est rapidement vaporisée, ou maintenue en phase vapeur par l'air préchauffé distribué par les canalisations 12, et par des éléments chauffants radiants dirigés vers le

bas qui sont fixés au toit 5 de la zone de mélange 7 et qui fournissent de la chaleur complémentaire. Il en résulte qu'un réservoir d'atmosphère fortement chargée de matière formatrice de revêtement et bien mélangée est maintenu dans la zone de mélange 7.

A l'extrémité aval du passage 11, de la matière atmosphérique est aspirée dans une canalisation d'évacuation 18 ayant une entrée délimitée partiellement par une pelle d'évacuation incurvée 20. La pelle s'étend au dessus du parcours du substrat sur la totalité de la largeur du passage, et ferme substantiellement son extrémité aval. Ceci évite substantiellement l'écoulement de matière de l'atmosphère dans ou hors de la chambre 6 à l'extrémité aval du passage 11. Cette pelle 20 peut, en variante, être montée sur pivot de manière à pouvoir l'ajuster pour obtenir un jour minimum avec le substrat 1. Egalement à l'extrémité aval du passage 11 de la matière de l'atmosphère est aspirée dans une canalisation d'évacuation latérale 21 disposée de chaque côté de la chambre, afin de favoriser une dispersion latérale de la matière de l'atmosphère s'écoulant le long de la chambre.

Une telle aspiration agit de manière à extraire de la zone de mélange 7, de l'atmosphère chargée de matière formatrice de revêtement, et à l'entraîner à travers la fente de sortie 10, à l'intérieur et le long du passage 11.

Sur la longueur du passage 11, des déflecteurs 22 se dressent de chaque côté de la chambre à partir des parois latérales de la chambre 6, vers l'intérieur et au dessus des bords du substrat 1. Ces déflecteurs s'étendent sur la totalité de la longueur du parcours du substrat occupée par le passage, et ils agissent de manière à empêcher l'échange de matière de l'atmosphère entre des zones situées verticalement au-dessus et verticalement en dessous du substrat 1.

A la base de la zone de mélange 7, ces déflecteurs sont remplacés par des treillis, également représentés aux figures 2 et 3, qui se situent au dessus des bords du substrat. Ces treillis 23 sont placés au dessus de soufflantes

24 disposées de manière à souffler de l'air chaud vers le haut au delà des bords latéraux du substrat et vers la zone de mélange. Ceci a pour effet d'empêcher que des vapeurs riches en matière formatrice de revêtement ne descendent de la zone de mélange et n'entrent en contact avec la face inférieure du ruban où elles pourraient former un revêtement indésirable, et en outre, cette disposition crée une atmosphère relativement diluée et chaude en contact avec les parois latérales de la zone de mélange, les protégeant de la corrosion, empêchant la condensation sur ces parois, et compensant les pertes calorifiques à travers elles.

Le poste de traitement est placé entre la sortie d'une installation de formage de ruban (non représentée), par exemple une cuve de flottage, et l'entrée d'une galerie de recuisson.

Un passage menant de l'installation de formage de ruban à la chambre 6 a un toit auquel est suspendu un barrage à l'extrémité amont de la chambre 6, en laissant un jour pour le passage du substrat dans la chambre via une fente d'entrée.

L'effet de ce barrage est de limiter l'écoulement de matière atmosphérique depuis l'amont vers la chambre, de sorte que les conditions atmosphériques à l'intérieur de la chambre puissent être plus facilement contrôlées.

En amont du barrage se trouve une antichambre dans laquelle sont disposés des moyens de chauffage. De tels moyens de chauffage peuvent être des moyens de chauffage par rayonnement, par exemple un radiateur à ailettes, ou ils peuvent comprendre un ou plusieurs brûleur(s). Un second barrage est placé au dessus du parcours du substrat à l'extrémité amont de l'antichambre.

En fonctionnement, un courant de gaz semi-naturel tiré de l'antichambre pénètre à l'extrémité amont de la chambre 6, de sorte que l'environnement gazeux dans le voisinage immédiat de la face supérieure du substrat, au moins dans la zone où commence la formation du revêtement,

est contrôlé par du gaz préchauffé acheminé dans la direction aval 3 dans la chambre 6 où il entre en contact avec le substrat 1 et forme une couverture qui recouvre le substrat sur une zone qui s'étend au moins sur la zone de contact avec la matière formatrice de revêtement. De cette manière, on peut utiliser l'invention décrite et revendiquée dans notre demande de brevet déposée le même jour et intitulée "Procédé et dispositif de formation d'un revêtement de verre par pyrolyse" bénéficiant de la priorité de la demande de brevet britannique n° 85 31425 du 20/12/85.

Ce courant de gaz semi-naturel peut être renforcé ou conditionné par du gaz préchauffé délivré par une canalisation 32 placée de manière adjacente à la fente d'entrée 28, qui agit également pour empêcher que des vapeurs ne s'échappent de la zone de mélange 7 vers l'amont, à travers cette fente.

L'écoulement vers l'aval depuis la zone de mélange 7 est tassé vers le bas par le barrage 9 au dessus de la fente de sortie 10, de sorte que les vapeurs de matière formatrice de revêtement sont forcées de s'écouler en contact avec le substrat, et pendant un tel contact, un revêtement est formé sur le verre par pyrolyse. Pour favoriser le rendement de formation et la qualité du revêtement, et pour empêcher la condensation de vapeurs sur la voûte du passage 11, on dispose des éléments chauffants 33 en dessous du toit du passage.

Cet écoulement vers l'aval est également resserré sur ses côtés. A l'extrémité aval de la zone de mélange, une paire d'orifices 34 émettent des jets de gaz dirigés horizontalement et inclinés vers l'intérieur, de manière à entraîner vers l'intérieur la vapeur de matière formatrice de revêtement, qui est générée à l'intérieur de la zone de mélange, et l'écarter des parois latérales du passage dans la direction aval.

#### 35 EXEMPLE 1

Le dispositif des figures 1 à 4 est utilisé pour déposer un revêtement de dioxyde de titane de 30nm d'épais-

seur sur un ruban de verre de 6mm d'épaisseur se déplaçant à une vitesse de 4,5m/min qui pénètre dans la chambre de traitement à une température de 600°C. La longueur totale de la chambre 6 est de 5 mètres.

5 Une paire de pulvérisateurs ultra-sonores commercialisés par Giesler S.A. (France) sous la marque SONICORE est utilisée pour former un aérosol d'acétylacétonate de titane dans de l'air, chaque pulvérisateur délivrant environ 2kg/h de matière depuis une hauteur juste supérieure à 50cm au  
10 dessus du substrat. Les ventilateurs donnent au jet délivré un mouvement hélicoïdal.

La zone de mélange se remplit d'un nuage d'aérosol qui se vaporise rapidement entre autres à cause des éléments chauffants de toiture. Ces vapeurs sont tirées vers l'aval  
15 par l'aspiration à l'extrémité aval du passage 11, assistée par du gaz délivré à 600°C par la canalisation 32 près de la fente d'entrée et par les jets de gaz constricteurs latéraux provenant des ajutages 34.

Il en résulte un revêtement de qualité extrêmement  
20 élevée et uniforme sur la totalité de la largeur du ruban à l'exception de ses bords latéraux recouverts par les déflecteurs 22.

En variante de cet exemple, on dépose un revêtement d'oxyde d'étain de 100nm d'épaisseur à partir de dibutyldi-  
25 acétate d'étain. Celui-ci est également de qualité excellente et uniforme sur la totalité de la largeur du ruban, excepté ses bords latéraux.

#### FIGURE 5

Dans la figure 5, les éléments servant à des fonc-  
30 tions analogues à celles illustrées dans les figures 1 à 4 ont reçu les chiffres de référence identiques.

Dans la figure 5, la paroi d'extrémité amont 8 descend presque jusqu'au niveau du substrat 1, en laissant seulement une fente d'entrée très petite 28, afin d'éviter  
35 substantiellement la pénétration de gaz venant de l'amont dans la chambre 6.

Les moyens pour délivrer de la matière formatrice

de revêtement comprennent un ajutage de pulvérisation représenté schématiquement en 35 pour pulvériser un courant de solution de matière formatrice de revêtement dans la zone de mélange 7 de la chambre 6. L'axe de pulvérisation de l'ajutage 35 est indiqué en 36, et il est orienté, dans la direction aval 3, vers le bas en direction du substrat 1.

Dans la forme de réalisation illustrée, l'ajutage de pulvérisation 35 est disposé de manière à pulvériser de la matière formatrice de revêtement depuis une hauteur de 60cm au moins au dessus du parcours du substrat 1 et il est d'un type bien connu en soi. Dans d'autres formes de réalisation, la hauteur de pulvérisation peut être supérieure à 75cm et elle est de préférence de 1,2 mètres au moins. L'ajutage est déplaçable en un mouvement de va-et-vient le long d'une piste (non représentée) au travers de la largeur du parcours du substrat, entre une paire de fentes 37 de déchargement de gaz alimentées en air préchauffé via la canalisation 38. De l'air provenant de ces fentes forme un rideau d'air chaud de chaque côté du courant mobile de matière formatrice de revêtement pulvérisée et dans lequel de la matière provenant du jet pulvérisé, évaporée principalement par la chaleur fournie par les éléments chauffants 17, est entraînée et mélangée. Le mouvement de va-et-vient de l'ajutage 35, et le mouvement de la matière déchargée qui en résulte, crée une turbulence substantielle à l'intérieur de la partie supérieure de la zone de mélange 7, favorisant ainsi le mélange intime de la matière formatrice de revêtement vaporisée et de l'air chaud.

Dans la passage 11, la canalisation d'évacuation 18 surmontant le substrat est enlevée, mais des canalisations d'évacuation latérale supplémentaires 21 sont présentes. En fait, ces canalisations d'évacuation 21 sont réparties sur la totalité de la longueur du passage, et celle de ces canalisations la plus en amont se trouve au niveau de la zone de mélange 7. Des déflecteurs 22 s'étendent en dessous des entrées de toutes ces canalisations d'évacuation latérale. Pour compenser la réduction progressive, due à cet

accroissement d'aspiration latérale, de la matière atmosphérique se déplaçant le long du passage, le toit 5 descend vers le substrat, dans la direction aval le long du passage.

L'extrémité aval du passage 11 est fermée par deux  
5 portes 39 suspendues respectivement au toit 5 et à l'entrée de la galerie de recuisson 28 de manière à éviter l'échange de matière atmosphérique entre la galerie et la chambre tout en permettant la possibilité d'une ouverture si nécessaire, par exemple pour du verre cassé dans la cas où le ruban  
10 casserait, suite à un accident dans l'installation.

#### EXEMPLE 2

On utilise le dispositif de la figure 5 pour former un revêtement d'un mélange d'oxydes métalliques, en l'occurrence  $Fe_2O_3 + CoO + Cr_2O_3$  en pulvérisant une solution d'un  
15 mélange d'acétylacétonates de fer(II), de cobalt(II) et de chrome(III) dans de la diméthylformamide.

L'ajutage de pulvérisation 35 est disposé de manière à délivrer la solution de matière formatrice de revêtement depuis une hauteur de 60cm pendant son déplacement en  
20 va-et-vient au travers du parcours du substrat, et son axe de pulvérisation 36 est incliné de  $45^\circ$  sur l'horizontale. La quantité de solution délivrée est environ 100L/h pour former un revêtement de 45nm d'épaisseur sur un ruban de verre flotté de 4mm d'épaisseur se déplaçant à une vitesse de  
25 11m/min.

Le verre pénètre dans la chambre, qui a une longueur totale de 7 mètres, à une température de  $580^\circ C$ , et de l'air préchauffé à  $375^\circ C$  est délivré par les fentes 37 à raison de  $1500Nm^3/h$ . Toute la solution pulvérisée est  
30 tantiellement évaporée avant d'entrer en contact avec le verre grâce au chauffage dû aux éléments chauffants 17 du toit, et la vapeur de matière formatrice de revêtement ainsi formée est entraînée par les courants d'air provenant de ces fentes et tirée dans la direction aval par la canalisation  
35 d'évacuation latérale 21 dans laquelle des forces d'aspiration sont réglées de manière à obtenir un revêtement uniforme de l'épaisseur voulue.

Le revêtement formé présente une excellente uniformité d'épaisseur sur la totalité de la largeur utile du ruban et possède une très haute qualité optique.

FIGURES 6 & 7

5 Dans les figures 6 et 7, les éléments servant à des fonctions analogues à celles illustrées dans les figures précédentes ont reçu des chiffres de référence identiques.

10 Dans la zone de mélange 7 à l'extrémité amont de la chambre 6, la canalisation de déchargement de gaz 38 est absente, mais est remplacée par une canalisation 40 ayant un orifice 41 qui est dirigée vers le côté amont du jet de matière formatrice de revêtement pulvérisée. L'orifice 41 a une largeur moindre que celle de la chambre 6, et il est déplacé en un mouvement de va-et-vient au travers de la zone  
15 de pulvérisation en tandem avec l'ajutage de pulvérisation 35. En variante, l'orifice de soufflage 41 s'étend au travers de la quasi totalité de la largeur de la chambre 6.

En aval de la fente de sortie 10 en dessous du barrage 9, le toit 5 continue de manière à délimiter une  
20 portion "passage" 11 de la chambre 6 et descend dans la direction aval. Cependant, dans cette forme de réalisation, le toit au dessus du passage 11 est constitué de plusieurs ventelles 42 que l'on peut ouvrir par pivotement pour faire entrer de l'air préchauffé dans le passage, le long du toit,  
25 pour y augmenter la température et empêcher le dépôt d'un revêtement ou la condensation sur celui-ci.

Sur la longueur de ce passage 11, des moyens d'évacuation sont disposés de chaque côté de la chambre en dessous du niveau du parcours du substrat 1. Ces moyens d'évacuation  
30 comprennent plusieurs caissons d'évacuation 43 ouverts sur le dessus, communiquant avec les canalisation d'évacuation 44. On notera dans la figure 6 que ces caissons d'évacuation 43 s'étendent sur la totalité de la longueur du parcours du substrat occupée par le passage et que le caisson  
35 d'évacuation amont est en fait disposé en dessous de la zone de mélange. Des déflecteurs 45 se dressent des caissons d'évacuation vers le haut et vers l'intérieur et s'étendent

en dessous des bords latéraux du parcours du substrat et entre les rouleaux de convoyeur 2. Cette disposition favorise une séparation efficace des atmosphères régnant verticalement au dessus et verticalement en dessous du parcours du substrat le long du passage.

### EXEMPLE 3

On utilise le dispositif des figures 6 et 7 pour former un revêtement d'oxyde d'étain dopé de 750 nm d'épaisseur sur un ruban de 3m de large de verre flotté de 6mm d'épaisseur se déplaçant à une vitesse de 8,5m/min, et pénétrant dans la chambre de traitement à une température de 600°C. La chambre a une longueur totale de 8 mètres. On pulvérise une solution aqueuse de chlorure stanneux contenant du bifluorure d'ammonium, à raison de 220L/h, sous une pression de  $25 \cdot 10^5$  Pa, depuis une hauteur de 1,8m au dessus du verre en utilisant un ajutage de pulvérisation incliné dans la direction aval d'un angle de 50° sur l'horizontale et qui est animé d'un mouvement de va-et-vient au travers du parcours du substrat à raison de 23 cycles par minute.

La quantité totale de matière atmosphérique aspirée par les canalisations d'évacuation 18 et 44 est environ  $100.000\text{m}^3/\text{h}$  à une température d'environ 300° à 350°C.

De l'air chaud est soufflé dans la zone de mélange 7 par l'orifice de soufflage 41 solidaire de l'ajutage de pulvérisation, à une température de 600°C, à raison de  $5000\text{m}^3/\text{h}$ . Des éléments chauffants radiants 17 disposés dans le toit contribuent à assurer l'évaporation de la majeure partie de la matière formatrice de revêtement et du solvant avant qu'ils n'entrent en contact avec le verre. De l'air préchauffé est tiré de l'antichambre amont 29 vers la chambre 6 et contribue à la matière atmosphérique aspirée.

En variante, l'orifice de soufflage 41 s'étend sur la totalité de la largeur de la chambre, et il est utilisé pour souffler de l'air chauffé à 600°C à raison de  $25000\text{m}^3/\text{h}$ .

On obtient pour résultat la formation d'un revêtement ayant une structure et une épaisseur de haute qualité,

uniformes sur la totalité de la largeur du ruban, et de ce fait, de bonne qualité optique. L'inclusion de produits de réaction qui provoquerait des défauts est substantiellement évitée.

5 De l'air préchauffé est tiré de l'antichambre 29 vers la chambre 6 au travers de la fente d'entrée 28. Ceci doit usage de l'invention décrite et revendiquée dans la demande de brevet déposée le même jour et intitulée "Procédé et dispositif de formation d'un revêtement de verre par  
10 pyrolyse" bénéficiant de la priorité de la demande de brevet britannique n° 85 31425 du 20/12/85.

En variante, de l'air préchauffé est soufflé positivement dans l'antichambre 29.

#### FIGURES 8 & 9

15 Dans les figures 8 et 9, les éléments servant à des fonctions analogues à celles illustrées dans les figures précédentes ont reçu les chiffres de référence identiques.

Dans les formes de réalisation des figures 8 et 9, des éléments chauffants 46, complémentaires aux éléments  
20 chauffants de toiture 17, sont disposés sur la paroi d'extrémité amont 8 de la chambre de traitement pour favoriser spécialement l'évaporation à l'arrière du courant de matière formatrice de revêtement pulvérisé par l'ajutage 35.

Du côté amont de la zone de mélange 7, le toit  
25 descend de nouveau pour former un barrage vertical 9. Une bouche 47 de la canalisation d'évacuation 48, s'étendant sur la largeur totale de la chambre, aspire des vapeurs de la zone de mélange, et est disposée dans le barrage 9 pour  
30 éviter la formation de toute zone de stagnation dans la zone de mélange.

A la fente d'entrée 28 vers la chambre 6, la paroi  
27 séparant la chambre de l'antichambre 29 supporte une porte mobile verticalement 49 permettant de faire varier  
35 l'ouverture de la fente d'entrée 28 de manière à contrôler plus facilement la quantité de matière atmosphérique tirée de l'antichambre 29 vers la chambre. La porte 49 peut être construite en plusieurs sections mobiles indépendamment de

manière que l'ouverture de la fente d'entrée 28 puisse varier au travers du parcours du substrat 1. De plus, une canalisation de distribution de gaz 50 est présente pour émettre du gaz préchauffé vers le bas dans l'antichambre de manière à former la couche de matière atmosphérique située immédiatement au dessus du substrat 1 au moins jusqu'à la zone où commence la formation du revêtement. L'extrémité amont de l'antichambre est substantiellement fermée par la cloison 31.

Des moyens 52 sont présents pour distribuer du gaz dans l'environnement du substrat 1 de manière à former un courant continu s'écoulant dans la direction aval 3 en dessous de chaque bord du parcours du substrat 1 et le long d'au moins une partie de la longueur occupée par la chambre de traitement 6.

Les moyens de distribution de gaz 52 en dessous du ruban comprennent quatre caissons 53 disposés deux par deux et s'étendant au travers de substantiellement la totalité de la largeur du poste de traitement 4. Au sommet de chaque caisson 53 est formée une fente 54 bordée par une lèvre déflectrice 55 de sorte que du gaz injecté au travers des fentes 54 est dirigé dans la direction aval 3 le long du poste de traitement 4. Les fentes 54 s'étendent sur la totalité de la longueur de chaque caisson 53 au travers du poste de traitement 4. Si on le désire, ces fentes peuvent être remplacées par plusieurs orifices espacés. Ainsi que le montre la figure 1, une plaque déflectrice 56 est disposée au dessus des caissons 53 de manière que le gaz ne soit pas injecté directement contre le substrat 1. Les caissons 53 peuvent être alimentés par du gaz préchauffé, de chaque côté du poste de traitement 4, par exemple du gaz en provenance d'échangeurs de chaleur. Le gaz soufflé peut être de l'air et celui-ci peut être chauffé facilement par échange calorifique avec des gaz brûlés de four. Ce gaz est de préférence préchauffé jusqu'à une cinquantaine de degrés de la température du substrat lorsque celui-ci pénètre dans la chambre 6.

Du gaz soufflé en dessous du substrat 1 peut être

écarté de l'environnement du substrat 1 au moyen d'une canalisation d'évacuation facultative (non représentée) ayant une ou plusieurs entrée(s) s'étendant transversalement en dessous du parcours du substrat et disposée(s) par exemple au droit de l'entrée d'évacuation 19 située au dessus de ce parcours.

#### EXEMPLE 4

On utilise le dispositif des figures 8 et 9 pour former un revêtement de 750nm d'épaisseur constitué d'oxyde d'étain dopé avec 0,2% d'oxyde d'antimoine sur un ruban de 3m de large et de 6mm d'épaisseur, de verre flotté, se déplaçant à une vitesse de 8,5m/min et pénétrant dans la chambre à une température de 600°C. La chambre a une longueur totale de 8 mètres. On pulvérise une solution aqueuse de chlorure stanneux contenant du chlorure d'antimoine, à raison de 230L/h, sous une pression de  $25 \cdot 10^5$  Pa, depuis une hauteur de 1,5m au dessus du verre en utilisant un ajutage de pulvérisation incliné dans la direction aval d'un angle de 47° sur l'horizontale et qui est animé d'un mouvement de va-et-vient au travers du parcours du substrat.

Les éléments chauffants 17 et 46 sont contrôlés de manière à évaporer substantiellement toute la matière pulvérisée à l'intérieur de la moitié supérieure de la zone de mélange 7, et en raison du mouvement de va-et-vient de l'ajutage de pulvérisation 35 et du profil de courant provoqué par lui, cette matière évaporée est intimement mélangée avec l'air dans cette partie de la zone de mélange.

La quantité totale de matière atmosphérique aspirée par les canalisations d'évacuation 18 et 21 est environ  $60.000 \text{ m}^3/\text{h}$  à une température d'environ 350°C. L'aspiration dans la canalisation 48 de la zone de mélange est maintenue au niveau minimal nécessaire pour maintenir l'atmosphère claire dans la partie supérieure de l'extrémité aval de la zone de mélange 7.

De l'air chaud est soufflé dans l'antichambre 29 au moyen de la canalisation 50 à une température de 620°C (la même température que le ruban à cet endroit) et à raison de

7000Nm<sup>3</sup>/h. La porte 49 est ajustée de manière que la fente d'entrée 28 ait une ouverture uniforme au travers de la largeur du ruban.

De l'air préchauffé est soufflé au moyen des moyens de soufflage 22 disposés en dessous du parcours du substrat à une température de 550°C et à raison de 3000Nm<sup>3</sup>/h.

Ce procédé a également pour résultat la formation d'un revêtement substantiellement dépourvu de défauts, d'un aspect bleuté dans la cas présent, ayant des propriétés optiques et une uniformité d'épaisseur excellentes.

#### FIGURE 10

La figure 10 montre une modification relative aux déflecteurs latéraux 22. Dans la figure 10, les rouleaux de convoyeur 2 ont un diamètre moindre en 57, près de leurs extrémités, et cette disposition laisse un jour dans lequel les déflecteurs 22 fixés aux parois latérales 13 de la chambre peuvent s'adapter, en dessous des bords latéraux du substrat 1. Ceci assure une meilleure fermeture de la chambre et cette fermeture est réalisée sans masquer les marges du substrat vis-à-vis de la matière formatrice de revêtement. Les formes de réalisation illustrées dans les figures 1 à 4, 5, 8 et 9, ou 11 qui sera décrite ci-dessous peuvent être facilement modifiées de cette manière.

#### FIGURE 11

Dans la forme de réalisation de la figure 11, une canalisation 58 est disposée pour délivrer un courant d'air préchauffé dans la zone de mélange 7 dans une direction qui coupe le courant de matière formatrice de revêtement pulvérisée. La canalisation 58 a son orifice de soufflage 59 placé dans la moitié supérieure de la hauteur comprise entre l'ajutage de pulvérisation 35 et le substrat 1, et est disposée de manière à délivrer un courant de gaz depuis un endroit situé en amont de l'axe 36 du jet de matière formatrice de revêtement pulvérisé. L'orifice 59 s'étend horizontalement sur la totalité de la largeur du parcours du substrat 1, et verticalement sur le tiers supérieur de la hauteur de l'ajutage de pulvérisation 35 au dessus du substrat.

L'air délivré par l'orifice 59 est initialement dirigé substantiellement horizontalement, au travers du parcours transversal du courant de gouttelettes, pour maintenir un écoulement de matière atmosphérique à travers la zone de mélange 7.

L'air distribué est de préférence préchauffé, par exemple à une température moyenne comprise entre 300°C et 600°C. Les éléments chauffants 17 favorisent l'évaporation du solvant des gouttelettes pulvérisées pendant leur trajet vers le substrat 1, et la matière évaporée est entraînée et mélangée dans cet air préchauffé.

Dans une variante facultative, la canalisation 58 de distribution de courant d'air est divisée en deux conduits se terminant en orifices supérieur et inférieur également dimensionnés occupant la position de l'orifice 59, de sorte que des courants d'air à des températures différentes, par exemple 400°C et 600°C peuvent être soufflés à des niveaux différents.

Le toit descend selon un profil continu partiellement incurvé au dessus de la zone de mélange 7 pour faciliter un écoulement général régulier vers l'aval, de matière à l'intérieur de la chambre 6. Le toit 5 continue à descendre, de sorte que le passage 11 a une hauteur décroissante dans la direction aval, afin de compenser la réduction du contenu en matière atmosphérique due à l'aspiration par les canalisations d'évacuation latérale 21 disposées sur la totalité de la longueur du passage.

#### EXEMPLE 5

On utilise le dispositif de la figure 11 pour former un revêtement d'oxyde d'étain dopé au fluor de 400 nm d'épaisseur sur un ruban de verre de 5mm d'épaisseur se déplaçant depuis une cuve de flottage à une vitesse de 8,5m/min, et pénétrant dans la chambre de traitement à une température de 600°C. La chambre a une longueur totale de 8 mètres.

La matière formatrice de revêtement utilisée est une solution aqueuse de chlorure stanneux contenant du

bifluorure d'ammonium pour fournir des ions dopants au revêtement. La solution est pulvérisée par l'ajutage à raison de 110L/h sous une pression de  $23.10^5$ Pa tandis que l'ajutage est animé d'un mouvement de va-et-vient à raison de 22 cycles par minute. L'ajutage est disposé comme dans l'exemple 4.

De l'air préchauffé à 600°C est soufflé à raison de  $5400\text{Nm}^3/\text{h}$  par l'orifice 59 et l'air émis par le conduit de distribution de gaz auxiliaire 32 est également préchauffé à 600°C. L'antichambre 29 comprend des brûleurs 30 pour préchauffer l'atmosphère qu'elle contient. L'aspiration au dessus du niveau du substrat est maintenue à  $80000\text{m}^3/\text{h}$  pour maintenir un écoulement général vers l'aval, de matière à l'intérieur de la chambre.

Ce procédé a également pour résultat la formation d'un revêtement très uniforme, substantiellement dépourvu de défauts locaux.

#### EXEMPLE 6

On utilise le dispositif de la figure 11 pour former un revêtement d'oxyde d'étain de 250 nm d'épaisseur. Le dispositif est modifié par la suppression de l'antichambre 29 et de la canalisation de distribution 32. La longueur de la chambre 6 est environ 6 mètres.

Des feuilles de verre sont successivement acheminées à travers la chambre, à une température de 600°C et à une vitesse de 10m/min.

La matière formatrice de revêtement utilisée est une solution de chlorure stanneux contenant du bifluorure d'ammonium pour fournir des ions dopants au revêtement. La solution est pulvérisée par l'ajutage à raison de 70L/h sous une pression de  $20.10^5$ Pa tandis que l'ajutage est animé d'un mouvement de va-et-vient à raison de 22 cycles par minute. L'ajutage est placé à 1 mètre au dessus du niveau du verre et est orienté vers le bas sous un angle de 45°.

De l'air préchauffé à 600°C est soufflé dans la zone de pulvérisation par l'orifice 59. Le débit de ce soufflage et le débit de l'aspiration de matière atmosphé-

rique sont ajustés de manière à obtenir un revêtement de l'épaisseur voulue.

Le revêtement formé par le procédé de cet exemple est également de qualité extrêmement élevée et d'aspect 5 uniforme, et est substantiellement dépourvu de défauts locaux.

#### EXEMPLES 7 A 11

Dans une variante de chacun des exemples précédents 1 à 5, le dispositif illustré est utilisé pour former un 10 revêtement sur du verre qui a été coupé en feuilles et ensuite réchauffé.

On obtient des résultats similaires au point de vue de la qualité du revêtement formé.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de formation par voie pyrolytique d'un revêtement d'oxyde métallique sur la face supérieure d'un substrat de verre chaud en forme de feuille ou de ruban pendant son acheminement vers l'aval le long d'un parcours  
5 passant sous une chambre ouverte vers le bas, le revêtement étant formé à partir de vapeur de matière formatrice de revêtement et d'un gaz oxydant qui sont amenés dans la direction aval le long d'un passage de la dite chambre et auquel la dite face de substrat est exposée, caractérisé en  
10 ce que de la matière formatrice de revêtement et du gaz oxydant sont introduits dans une zone de mélange de la chambre située dans ou de manière adjacente à l'extrémité amont du dit passage, en ce que de l'énergie calorifique est fournie à la dite zone de mélange et la matière formatrice  
15 de revêtement et le gaz oxydant sont mélangés intimement dans cette zone de mélange alors qu'ils sont exposés au substrat mais à une hauteur telle que la formation du revêtement commence au départ d'un mélange de vapeur substantiellement homogène, et en ce que l'on fait s'écouler le dit  
20 mélange en continu le long du dit passage, en contact avec la face supérieure du substrat.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière formatrice de revêtement est amenée dans la zone de mélange sous forme d'un ou plusieurs  
25 courant(s) de gouttelettes.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que des courants de matière formatrice de revêtement et du gaz sont introduits dans la dite zone de mélange dans différentes directions de manière à créer de la  
30 turbulence pour effectuer le dit mélange.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'au moins une partie du gaz qui est amené dans la dite zone de mélange a été préchauffé.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4,  
35 caractérisé en ce que de la matière de l'atmosphère à l'intérieur du dit passage est chauffée par le dessus.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que de la matière de l'atmosphère est écartée par aspiration de la dite face du substrat au moins à l'extrémité aval du dit passage.

5 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que des forces d'aspiration sont générées dans une canalisation d'évacuation latérale disposée de manière que de la matière de l'atmosphère surmontant le substrat soit écartée latéralement de la partie centrale du  
10 parcours du substrat sur au moins une partie de la longueur du dit passage.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que de la dite matière de l'atmosphère est aspirée latéralement sur une zone s'étendant substantiellement sur  
15 la totalité de la longueur du dit passage.

9. Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que de la dite matière de l'atmosphère est aspirée latéralement à un niveau inférieur à celui du substrat.

20 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, sur au moins une partie de la longueur de la chambre, l'écoulement de matière de l'atmosphère au-delà des bords latéraux du substrat et entre des zones situées verticalement au dessus et verticalement en dessous  
25 du substrat est entravé.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que du gaz est déchargé dans l'environnement du substrat de manière à former un courant continu s'écoulant vers l'aval en-dessous de chaque bord marginal du  
30 substrat et le long d'au moins une partie de la longueur de la dite chambre.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'un tel courant de gaz s'écoule en-dessous du substrat sous la totalité de la largeur du substrat.

35 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que de l'air est introduit au travers du toit du dit passage.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'écoulement vers l'aval de matière de l'atmosphère à laquelle la face du substrat est exposée est resserré par une réduction marquée de la hauteur du parcours d'écoulement disponible le long de la chambre.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'au moins deux courants gazeux dirigés obliquement vers l'intérieur sont introduits dans la dite chambre pour resserrer la largeur du courant de vapeur s'écoulant le long d'au moins une partie du passage.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la chambre est substantiellement fermée à son extrémité aval pour prévenir l'échange de matière de l'atmosphère entre l'extrémité aval de la chambre et une autre région située plus en aval sur le parcours du substrat.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le substrat en verre est un ruban de verre chaud fraîchement formé et le revêtement est formé après que ce ruban quitte une installation de formage, et avant son entrée dans une galerie de cuisson.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'on fait s'écouler vers l'aval dans la dite chambre, du gaz préchauffé en contact avec le substrat.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'on fait pénétrer dans la dite chambre un tel gaz préchauffé sous un débit volumique plus élevé sur les bords du substrat qu'en son centre.

20. Dispositif pour la formation par pyrolyse d'un revêtement d'oxyde métallique sur la face supérieure d'un substrat de verre chaud en forme de feuille ou de ruban, comprenant des moyens de transport pour acheminer un tel substrat vers l'aval le long d'un parcours et un toit délimitant une chambre ouverte vers le bas sur le dit parcours, comprenant un passage le long duquel de la vapeur de matière formatrice de revêtement et du gaz oxydant peuvent être amenés dans la direction aval en contact avec la face supé-

rieure du substrat pendant son déplacement caractérisé en ce que le dit toit, dans ou de manière adjacente à l'extrémité amont du dit passage, délimite une zone de mélange qui s'ouvre vers le bas sur le parcours du substrat, en ce que des moyens sont présents pour injecter de la matière formatrice de revêtement dans la zone de mélange depuis une hauteur d'au moins 50cm au dessus du niveau du parcours du substrat, en ce que des moyens sont présents pour injecter du gaz oxydant dans la zone de mélange dans laquelle de la matière formatrice de revêtement et du gaz oxydant peuvent être mis en contact, mélangés et chauffés pour former une atmosphère comprenant un mélange intime de vapeur de matière formatrice de revêtement et de gaz oxydant, la dite zone de mélange étant en communication avec le dit passage pour permettre à un courant d'une telle atmosphère de s'écouler le long du dit passage à partir de la dite zone de mélange.

21. Dispositif selon la revendication 20, caractérisé en ce que des moyens sont présents pour introduire des courants de matière formatrice de revêtement et du gaz dans la dite zone de mélange dans différentes directions de manière à créer de la turbulence pour effectuer le dit mélange.

22. Dispositif selon l'une des revendications 20 ou 21, caractérisé en ce que des moyens sont présents pour préchauffer au moins un courant de dit gaz pénétrant dans la zone de mélange.

23. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 22, caractérisé en ce que des moyens de chauffage par rayonnement sont présents dans la dite zone de mélange.

24. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 23, caractérisé en ce que des moyens sont présents pour introduire de l'énergie calorifique dans le dit passage par le dessus.

25. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 24, caractérisé en ce que des moyens sont présents pour exercer des forces d'aspiration sur de la matière de l'atmosphère dans un tel passage pour favoriser l'écoulement de

cette matière le long du dit passage en direction de son extrémité aval et ensuite l'extraire du parcours du substrat.

26. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 5 25, caractérisé en ce que des moyens sont présents pour générer des forces d'aspiration dans une canalisation d'évacuation latérale disposée de manière que de la matière de l'atmosphère surmontant le substrat soit écartée latéralement de la partie centrale du parcours du substrat sur au 10 moins une partie de la longueur du dit passage.

27. Dispositif selon la revendication 26, caractérisé en ce que la dite canalisation d'évacuation latérale est disposée de manière à aspirer de la dite matière de l'atmosphère vers l'extérieur sur une zone s'étendant subs- 15 tantiellement sur la totalité de la longueur du dit passage.

28. Dispositif selon l'une des revendications 26 ou 27, caractérisé en ce que les entrées de la dite canalisation d'évacuation latérale sont disposées en dessous du 20 niveau du dit parcours.

29. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 28, caractérisé en ce que le dit passage a un toit qui converge vers le substrat en verre dans la direction aval.

30. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 25 29, caractérisé en ce que, sur au moins une partie de la longueur de la chambre, des moyens sont présents pour empêcher l'écoulement de matière de l'atmosphère au-delà des bords latéraux du substrat et entre des zones situées verticalement au dessus et verticalement en dessous du substrat.

31. Dispositif selon la revendication 30, caractérisé en ce que de tels moyens pour empêcher l'écoulement 30 comprennent des déflecteurs.

32. Dispositif selon la revendication 31, caractérisé en ce que les dits moyens de transport comprennent des rouleaux qui sont amincis sur chaque bord du parcours du 35 substrat pour créer un espace destiné à insérer les dits déflecteurs entre les rouleaux et les marges du parcours du substrat.

33. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 32, caractérisé en ce que des moyens sont présents pour décharger du gaz dans l'environnement du substrat de manière à former un courant continu s'écoulant vers l'aval en-  
5 dessous de chaque bord marginal du parcours du substrat et le long d'au moins une partie de la longueur de la dite chambre.

34. Dispositif selon la revendication 33, caractérisé en ce que les moyens pour décharger du gaz de manière à  
10 former un tel courant en dessous du parcours du substrat sont disposés pour décharger du gaz de manière à former un courant sous la totalité de la largeur du substrat.

35. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 34, caractérisé en ce que des moyens sont présents pour  
15 introduire de l'air au travers du toit du dit passage.

36. Dispositif selon la revendication 35, caractérisé en ce que le toit du dit passage comprend des ventelles pour contrôler l'introduction d'air.

37. Dispositif selon la revendication 35, caractérisé en ce que le toit du dit passage est poreux et en ce  
20 que des moyens sont présents pour souffler de l'air au travers d'un tel toit.

38. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 37, caractérisé en ce que le dit toit présente une diminu-  
25 tion marquée de la hauteur au dessus du parcours, dans la direction aval, de manière à resserrer l'écoulement vers l'aval de vapeur le long de la chambre.

39. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 38, caractérisé en ce que le dit toit est incurvé et sa  
30 portion aval ferme le sommet du dit passage.

40. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 39, caractérisé en ce qu'au moins deux injecteurs de gaz dirigés obliquement vers l'intérieur sont disposés dans la dite chambre pour resserrer la largeur du courant de vapeur  
35 s'écoulant le long d'au moins une partie du passage

41. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 40, caractérisé en ce que le dit passage occupe au moins les

2 derniers mètres aval de la longueur de la dite chambre et a une hauteur ou une hauteur maximum ne dépassant pas 75cm au dessus du parcours du substrat.

42. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 5 41, caractérisé en ce qu'une pelle incurvée s'étendant au travers d'au moins la majeure partie du parcours du substrat est présente à l'extrémité aval de la dite chambre, la dite pelle délimitant en partie au moins une entrée de canalisation d'évacuation.

10 43. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 42, caractérisé en ce qu'une paroi de barrage est disposée au-dessus du parcours du substrat, s'étend au travers de la totalité de sa largeur et ferme substantiellement l'extrémité aval de la dite chambre.

15 44. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 43, caractérisé en ce que le poste de traitement est disposé entre la sortie d'une installation de formage de ruban et l'entrée d'une galerie de recuisson.

20 45. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 44, caractérisé en ce que des moyens sont présents pour faire s'écouler du gaz au travers d'une fente d'entrée du substrat dans la dite chambre depuis l'amont de celle-ci et pour préchauffer ce gaz.

25 46. Dispositif selon la revendication 45, caractérisé en ce que les moyens provoquant une telle entrée de gaz, et/ou la forme de la fente d'entrée, sont ajustables de manière à ce que le débit d'un tel gaz soit plus grand sur les bords du parcours du substrat qu'en son centre.

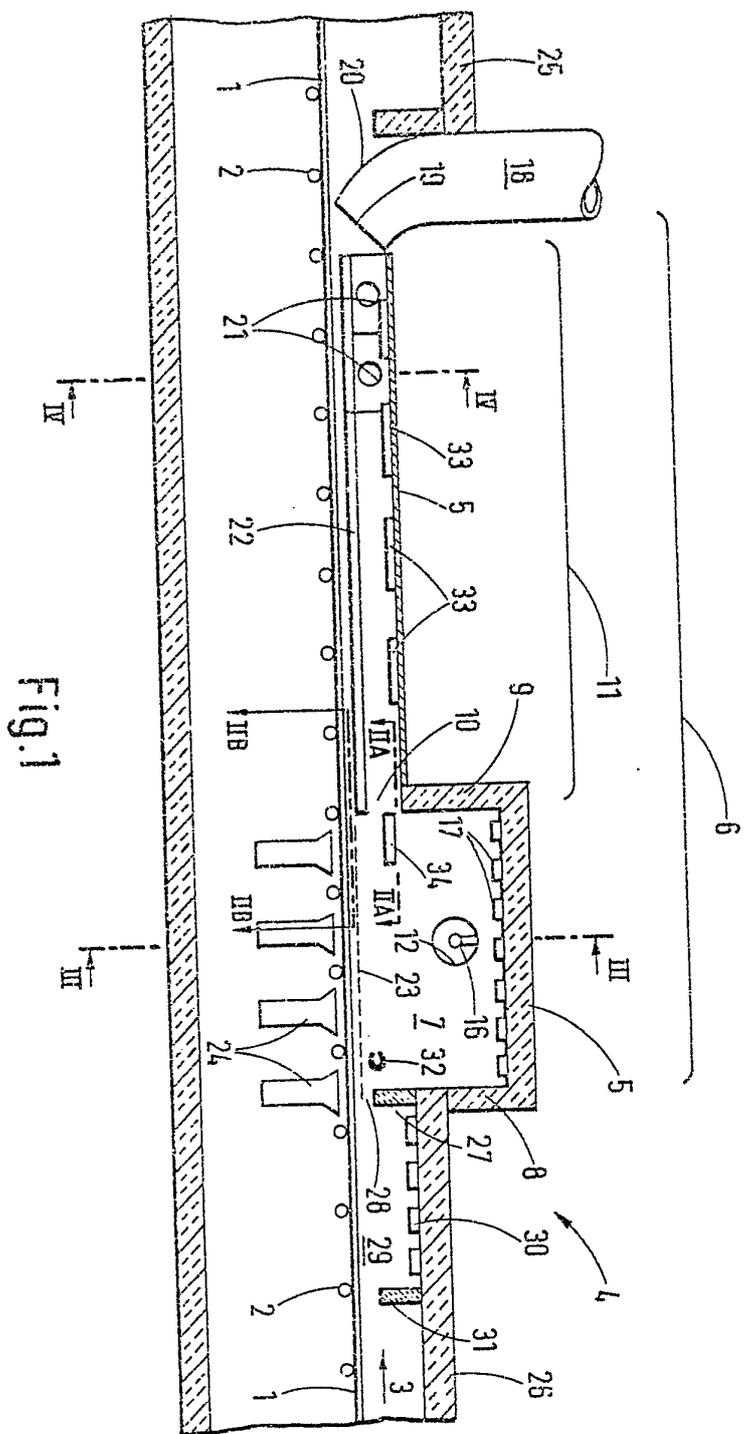


Fig. 1

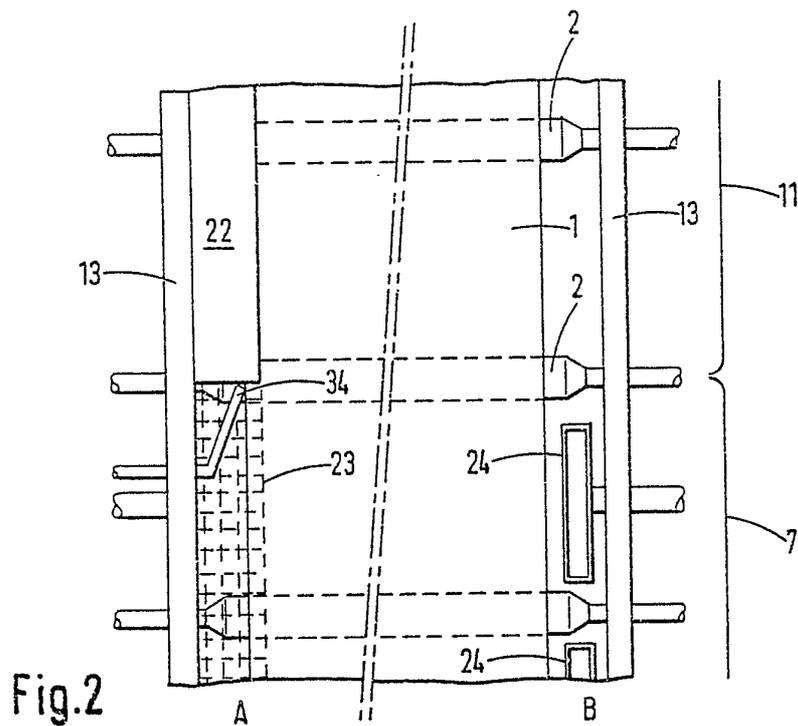


Fig. 2

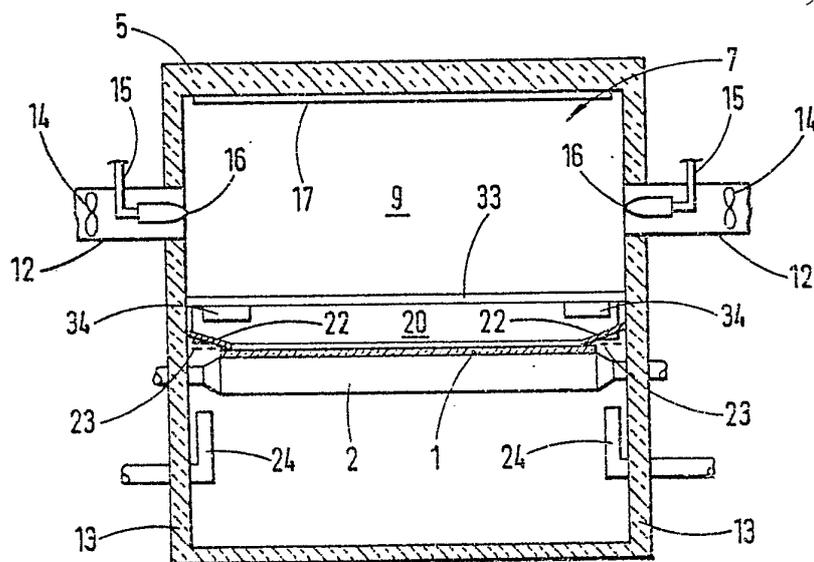


Fig. 3

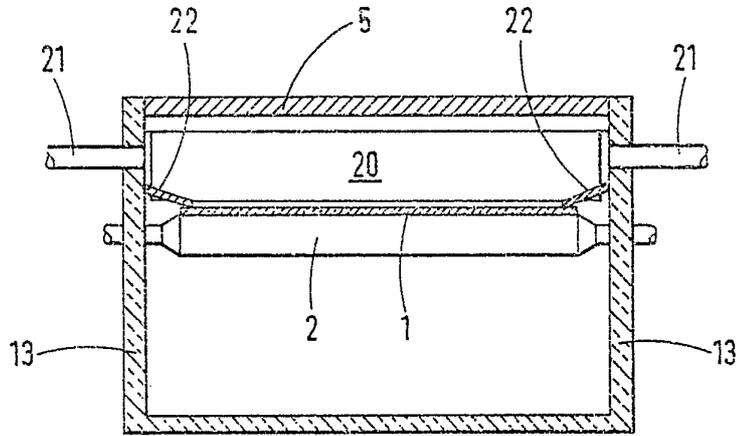


Fig. 4

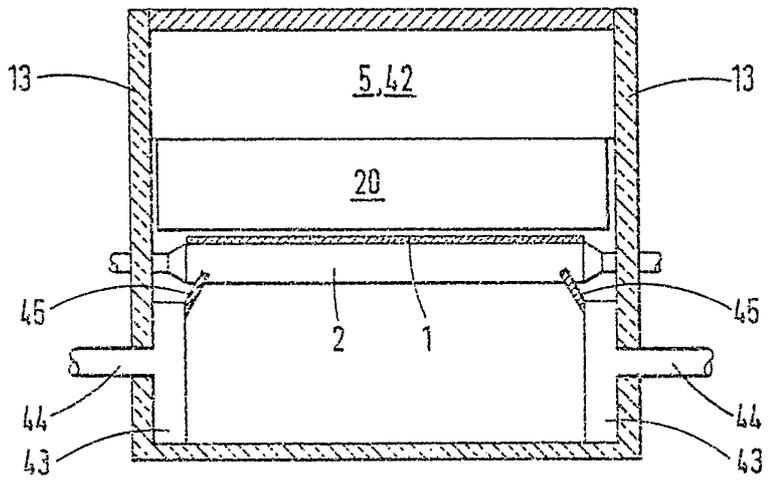


Fig. 7





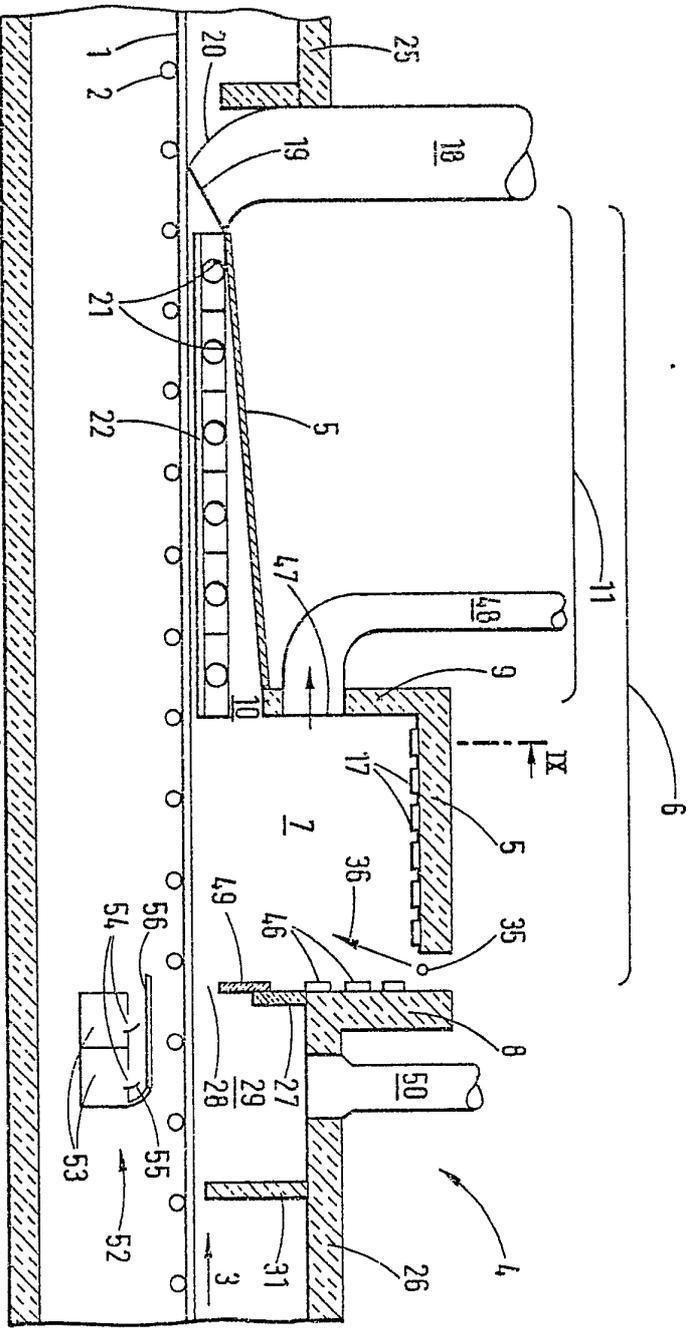


Fig. 8

IX

Fig. 10

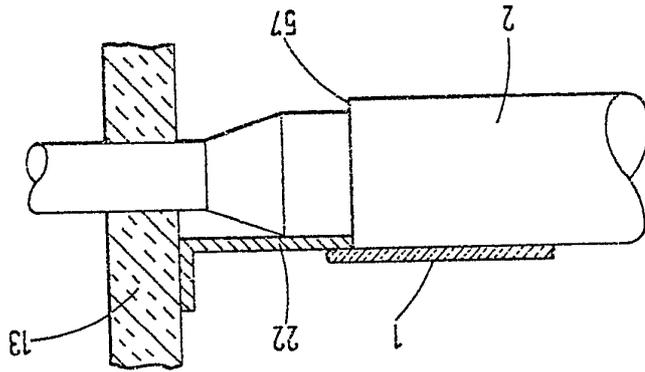
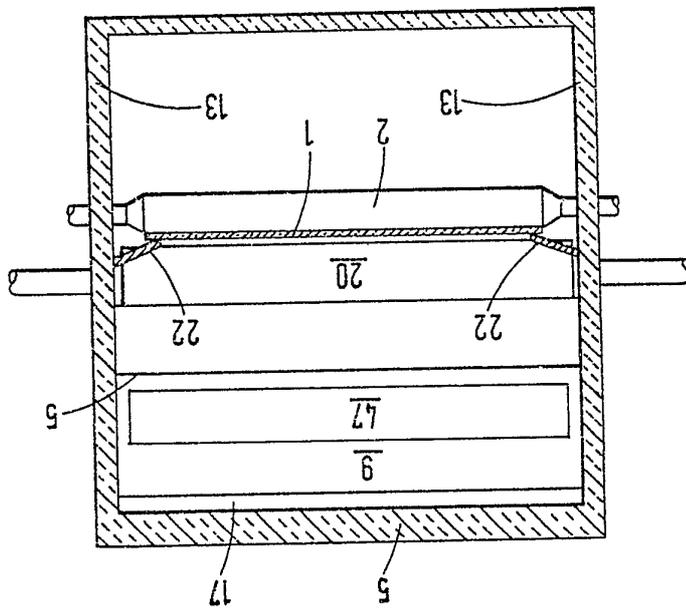


Fig. 9



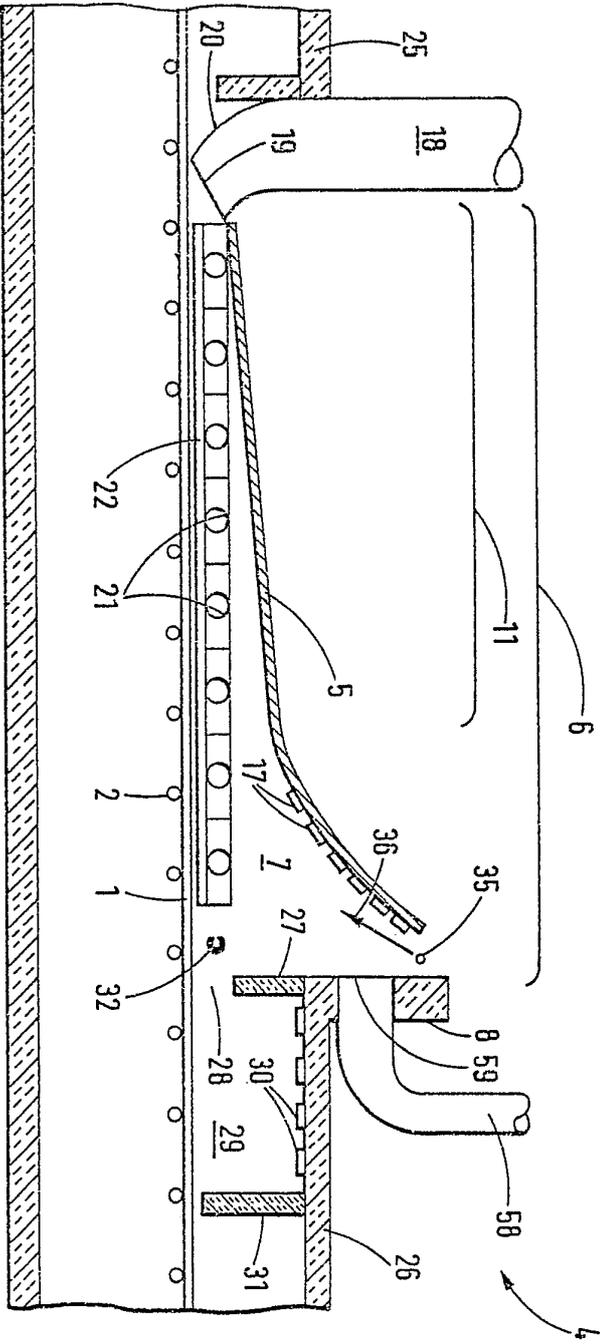


Fig.11