



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C03C 3/087, 4/02, 3/095	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/00194 (43) Date de publication internationale: 4 janvier 1996 (04.01.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/00828 (22) Date de dépôt international: 22 juin 1995 (22.06.95) (30) Données relatives à la priorité: 94/07724 23 juin 1994 (23.06.94) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SAINT-GOBAIN VITRAGE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): COMBES, Jean-Marie [FR/FR]; 19, rue Trétaigne, F-75018 Paris (FR). MAZON-RAMOS, Pedro, Pablo [ES/ES]; Avenue Hermanos Menendez Pidai, 25, E-33005 Oviedo (ES). (74) Mandataire: BRETON, Jean-Claude; Saint Gobain Recherche, 39, quai Lucien-Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).		(81) Etats désignés: BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SI, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: GLASS COMPOSITION FOR MAKING GLAZING (54) Titre: COMPOSITION DE VERRE DESTINEE A LA FABRICATION DE VITRAGE (57) Abstract <p>A silica-soda-lime glass composition suitable for making glazing. Said glass consists of 69-75 wt % SiO₂, 0-3 wt % Al₂O₃, 0-5 wt % B₂O₃, 2-10 wt % CaO, 0-2 wt % MgO, 9-17 wt % Na₂O, 0-8 wt % K₂O, 0.2-4 wt % Fe₂O₃ (total iron), and 0-0.45 wt % Se, CoO, Cr₂O₃, NiO, CuO. The amount of tinting agents other than iron is at least 0.0002 wt % when the Fe₂O₃ content is 0.5 wt % or less. The composition may also contain fluorine; zinc, zirconium, cerium and titanium oxides; and less than 4 wt % barium oxide; while the sum of the percentages of alkaline earth oxides is not above 10 wt %.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention concerne une composition de verre silico-sodo-calcique apte à la réalisation de vitrages. Les verres selon l'invention comprennent les constituants ci-après selon des teneurs, exprimées en pourcentages pondéraux, définies par les limites suivantes: SiO₂ 69 à 75 %; Al₂O₃ 0 à 3 %; B₂O₃ 0 à 5 %; CaO 2 à 10 %; MgO 0 à 2 %; Na₂O 9 à 17 %; K₂O 0 à 8 %; Fe₂O₃ (fer total) 0,2 à 4 %; Se, CoO, Cr₂O₃, NiO, CuO 0 à 0,45 %. La teneur en agent colorants autres que le fer étant au moins égale à 0,0002 % lorsque la teneur en Fe₂O₃ est égale ou inférieure à 1,5 %, cette composition étant susceptible de contenir également du fluor, des oxydes de zinc, de zirconium, de cérium, du titane et moins de 4 % d'oxyde de baryum, la somme des pourcentages des oxydes alcalino-terreux demeurant égale ou inférieure à 10 %.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

COMPOSITION DE VERRE DESTINEE A LA

5 FABRICATION DE VITRAGE

La présente invention concerne une composition de verre silico-sodocalcique apte à la réalisation de vitrages susceptibles notamment d'être utilisés dans le domaine de l'industrie automobile ou dans le domaine architectural.

10 Les vitrages utilisés dans ces domaines peuvent présenter des caractéristiques de transmission fort différentes en fonction des effets recherchés.

Un des effets activement recherché est la plus grande réduction possible de la transmission énergétique du vitrage, que sa transmission dans le
15 visible soit faible ou élevée. Cet effet est obtenu en augmentant l'absorption des radiations infrarouges du verre dont il est constitué.

La recherche de cet effet va souvent de pair avec la recherche d'autres effets comme une faible transmission des radiations ultraviolettes et une coloration particulière.

20 Si les constituants susceptibles d'obtenir tel ou tel effet sont généralement connus, la recherche d'une combinaison de caractéristiques particulières, par exemple des facteurs de transmission lumineuse et de transmission énergétique présentant un rapport déterminé, associés à un domaine de longueurs d'onde bien définir et à une pureté précise, est difficile.

25 Ainsi, pour maintenir une transmission lumineuse élevée dans la partie visible du spectre tout en absorbant le plus possible le reste de l'énergie solaire, il est connu d'introduire du fer dans la composition du verre. Le fer est

- 2 -

présent dans le verre à la fois sous la forme d'oxyde ferrique (Fe_2O_3) et d'oxyde ferreux (FeO).

La présence de Fe_2O_3 permet d'absorber les radiations U.V. et celles qui possèdent de courtes longueurs d'ondes dans la partie visible du spectre ; à l'opposé, la présence de FeO permet d'absorber les radiations du proche I.R. et celles correspondant aux grandes longueurs d'ondes du domaine visible.

Si l'augmentation de la teneur en fer, sous ses deux formes oxydées, accentue l'absorption des radiations aux deux extrémités du spectre visible, cet effet est obtenu au détriment de la transmission lumineuse.

A ce jour, différentes solutions ont été proposées pour utiliser au mieux l'aptitude des oxydes de fer à absorber les radiations en conservant néanmoins la plus grande transmission lumineuse possible. Les solutions privilégiant l'absorption des radiations appartenant au domaine du proche infrarouge peuvent consister à modifier de manière importante la composition du verre ou bien à fabriquer des verres très réduits dont la composition est relativement classique.

La première catégorie de solutions peut être illustrée par la demande de brevet JP-60-215546, la seconde catégorie par le brevet EP-B-297 404.

D'après La demande japonaise les verres qui présentent les caractéristiques de transmission et d'absorption recherchées contiennent au moins 4% en poids de BaO . Cet oxyde, introduit en quantité suffisante, a pour effet de déplacer la bande d'absorption due à FeO dans le proche infrarouge vers les grandes longueurs d'onde. Cet effet peut être accentué par l'introduction de K_2O dans ces verres.

L'introduction de BaO selon des teneurs relativement élevées dans ces verres a cependant des effets qui sont négatifs : l'augmentation non négligeable du coût de la composition, la diminution de la résistance hydrolytique du verre. Un fort pourcentage de BaO peut accentuer le phénomène de dévitrification et rendre plus difficile l'obtention d'un verre homogène.

Les verres décrits dans le brevet européen cité plus haut sont des verres silico-sodo-calciques traditionnels dont la teneur en fer total, exprimée sous la forme de Fe_2O_3 , est comprise entre 0,45 et 0,65%. Ces verres sont élaborés

- 3 -

dans des conditions telles qu'au moins 35% et de préférence au moins 50% de fer total est sous la forme FeO. L'augmentation de la teneur en FeO ainsi obtenue permet d'accentuer l'absorption des verres dans l'infra-rouge et de diminuer le facteur T_E . Toutefois, lorsqu'un verre est élaboré en présence de soufre dans des conditions réductrices, ce dernier prend une couleur ambre due à la formation de chromophores qui résultent de la réaction entre le soufre et le fer ferrique. Pour éviter cela il est donc nécessaire de supprimer les sulfates dans le mélange vitrifiable et, comme la teneur en soufre dans un verre n'est jamais nulle, de veiller à ce que le pourcentage de fer ferrique reste faible, ce qui conduit à limiter rigoureusement la teneur en fer total.

La présente invention a pour objet une composition de verre, susceptible d'être nappée à la surface d'un bain de métal selon la technique du verre flotté, dont le coût est proche du coût d'un verre flotté standard et qui présente, pour un facteur de transmission lumineuse globale sous illuminant A (TL_A) donné, un facteur de transmission énergétique globale (T_E) inférieur à celui de verres connus présentant un facteur TL_A identique.

La présente invention a pour objet une composition de verre susceptible de permettre l'obtention de vitrage présentant une coloration relativement neutre, ou variant du bleu au vert en passant par toutes les nuances intermédiaires.

La présente invention a pour objet une composition de verre susceptible d'être élaborée dans les conditions d'oxydo-réduction habituellement observées pour un verre flotté standard.

Ces buts sont atteints grâce à une composition de verre silico-sodo-calcique qui comprend les constituants ci-après selon des teneurs exprimées en pourcentages pondéraux, définies par les limites suivantes :

SiO ₂	69	à 75	%
Al ₂ O ₃	0	à 3	%
B ₂ O ₃	0	à 5	%
CaO	2	à 10	%
MgO	0	à 2	%
Na ₂ O	9	à 17	%

	- 4 -	
K ₂ O	0 à 8	%
Fe ₂ O ₃ (fer total)	0,2 à 4	%
Se, CoO, Cr ₂ O ₃ , NiO, CuO	0 à 0,45	%

La teneur en agent colorants autres que le fer étant au moins égale à 0,0002 % lorsque la teneur en Fe₂O₃ est égale ou inférieure à 1,5 %, cette composition étant susceptible de contenir également du fluor, des oxydes de zinc, de zirconium, de cérium, de titane et moins de 4% d'oxyde de baryum, la
 5 somme des pourcentages des oxydes alcalino-terreux demeurant égale ou inférieure à 10%.

Dans les verres selon l'invention la somme des teneurs des agents colorants, Se, CoO, Cr₂O₃, NiO, exprimées en pourcentages pondéraux, varie de 0 à 15%.

10 Les verres selon l'invention peuvent également contenir des impuretés provenant soit des matières premières vitrifiables choisies, soit du calcin recyclé dans le four de fusion. Ces impuretés peuvent être constituées en très faibles quantités par des agents colorants tels que les composés de manganèse ou de vanadium.

15 La teneur et la nature de chacun des constituants entrant dans la composition des verres selon l'invention, commentées ci-après, permettent d'obtenir des verres qui, tout en présentant les propriétés requises pour fabriquer des vitrages à partir de feuilles découpées dans un ruban de verre flotté, se caractérisent par un déplacement du maximum de la bande
 20 d'absorption due à FeO vers les grandes longueurs d'onde.

Les verres selon l'invention se caractérisent également par une longueur d'onde dominante sous illuminant C égale ou inférieure à environ 560 nanomètres.

Dans les verres selon l'invention, la silice est maintenue dans des limites
 25 relativement étroites pour les raisons suivantes, au-dessus d'environ 75% la viscosité du verre et son aptitude à la dévitrification augmentent fortement ce qui rend beaucoup plus difficile sa fusion et sa coulée sur un bain d'étain, au-dessous de 69% la résistance hydrolytique du verre décroît très rapidement et la transmission dans le visible diminue également.

- 5 -

Cette diminution de la résistance hydrolytique du verre peut être compensée, au moins en partie, par l'introduction de Al_2O_3 , mais cet oxyde contribue à l'augmentation de sa viscosité et à une diminution de la transmission dans le visible ; il ne peut donc être utilisé qu'en quantité très limitée.

Les oxydes alcalins Na_2O et K_2O permettent de faciliter la fusion du verre et d'ajuster sa viscosité aux températures élevées afin de la maintenir proche de celle d'un verre standard. K_2O peut être utilisé jusqu'à environ 8%. Au-delà de ce pourcentage, l'augmentation du coût de la composition devient un handicap économique. Par ailleurs, l'augmentation du pourcentage de K_2O ne peut se faire, pour l'essentiel, qu'au détriment de Na_2O ce qui peut contribuer à l'augmentation de la viscosité. Toutefois, dans des conditions déterminées, la présence de K_2O permet d'augmenter l'absorption du verre dans l'infrarouge. La somme des teneurs en Na_2O et K_2O , exprimées en pourcentages pondéraux, est, de préférence, égale ou supérieure à 15%.

Les oxydes alcalino-terreux jouent un rôle déterminant dans l'obtention des propriétés des verres de la présente invention.

Il a été en effet découvert que la limitation de la teneur en MgO à un pourcentage pondéral de 2% et, de préférence inférieur à 1%, voire même sa suppression dans les verres de l'invention, a notamment pour effet de déplacer la bande d'absorption due à FeO vers les grandes longueurs d'onde et permet ainsi d'augmenter leur capacité d'absorption dans l'infrarouge sans nuire à la transmission dans le visible. La suppression de MgO , qui joue un rôle important sur la viscosité peut être compensée au moins en partie par l'augmentation de Na_2O . Ainsi, lorsque la teneur en MgO est pratiquement nulle, la somme des teneurs en Na_2O et K_2O , exprimées en pourcentages pondéraux est égale ou supérieure à 15%.

CaO doit être limité à 10% ; au-delà, l'aptitude du verre à la dévitrification augmente trop rapidement.

BaO , qui permet d'augmenter la transmission lumineuse de certains verres, peut être ajouté dans les compositions selon l'invention dans des teneurs inférieures à 4%. En effet, BaO a une influence beaucoup plus faible

- 6 -

que MgO et CaO sur la viscosité du verre. Dans le cadre de l'invention l'augmentation de BaO se fait essentiellement au détriment des oxydes alcalins, de MgO et surtout de CaO. Toute augmentation importante de BaO contribue donc à augmenter la viscosité du verre, notamment aux basses

5 températures. De surcroît l'introduction d'un pourcentage élevé de BaO majore sensiblement le coût de la composition et a tendance à réduire la résistance hydrolytique du verre. A ces considérations il faut ajouter que, contrairement à ce qu'indique le document japonais analysé précédemment, l'introduction d'un faible pourcentage de BaO dans un verre contenant peu et, de préférence, pas

10 de MgO, permet d'augmenter encore l'absorption des radiations infrarouges. Lorsque les verres de l'invention contiennent de l'oxyde de baryum, le pourcentage de cet oxyde est, de préférence, compris entre 0,5 et 3,5% en poids.

Outre le respect des limites définies précédemment pour la variation de

15 la teneur de chaque oxyde alcalino-terreux, il est impératif, pour obtenir les propriétés de transmission recherchées, de limiter la somme des pourcentages de MgO, CaO et BaO à une valeur égale ou inférieure à 10%.

Les verres selon l'invention contiennent également des oxydes de fer dont les teneurs sont globalement exprimées sous la forme Fe_2O_3 (fer total).

20 La teneur en fer total de même que la teneur en FeO des verres selon l'invention peuvent varier dans de larges proportions en fonction des propriétés recherchées pour lesdits verres.

Les verres selon l'invention peuvent contenir également du fluor, de préférence entre 0,5 et 2% en poids. Outre son action bien connue sur la

25 fusion et la viscosité du verre, ce constituant a un effet spécifique sur l'absorption des radiations infrarouges, effet qui s'additionne à l'effet produit par la suppression de MgO et l'introduction de K_2O et BaO. Cet effet se traduit par un léger déplacement du maximum de la bande d'absorption dans l'infrarouge, mais surtout par un redressement de pente de ladite bande à

30 l'extrémité du domaine du visible proche de l'infrarouge.

Les verres selon l'invention peuvent aussi contenir de l'oxyde de zinc. Cet oxyde permet de diminuer la viscosité du verre si nécessaire et contribue à

- 7 -

augmenter la résistance hydrolytique du verre et à diminuer son aptitude à la dévitrification. C'est la raison pour laquelle ZnO est introduit de préférence dans les verres selon l'invention contenant un pourcentage élevé de silice et/ou ne contenant pas d'alumine. L'oxyde de zinc peut être aussi avantageusement ajouté dans le mélange vitrifiable qui sera utilisé pour élaborer un verre réduit. Cet oxyde permet d'éviter l'apparition d'une couleur ambre, due à la formation de sulfures de fer, qui peut se produire dans ce type de verres. Ainsi l'oxyde de zinc peut être introduit dans les verres selon l'invention à raison d'au moins 0,05% lorsque le rapport $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (total) est égal ou supérieur à environ 0,4%. Afin de ne pas majorer excessivement le coût de la composition, la teneur en ZnO n'excède pas environ 3% en poids.

Les verres selon l'invention peuvent également contenir de l'oxyde de zirconium. Cet oxyde permet de stabiliser le verre et d'améliorer la résistance chimique du verre, en particulier sa résistance hydrolytique. Cet oxyde est introduit, de préférence, dans les verres selon l'invention contenant peu ou pas d'alumine dans des teneurs qui peuvent atteindre 1,5% en poids.

Les verres selon l'invention peuvent également contenir de l'oxyde de cérium afin d'augmenter l'absorption des radiations ultra-violettes. Les verres selon l'invention peuvent comprendre jusqu'à 1,5% et, de préférence, de 0,3 à 0,8% en poids de Ce_2O_3 .

Les verres selon l'invention peuvent aussi contenir de l'oxyde de titane, la teneur de cet oxyde pouvant atteindre 1% en poids. Cet oxyde, comme Ce_2O_3 , permet d'augmenter l'absorption des radiations ultraviolettes. Lorsque ces deux oxydes sont présents dans les verres selon l'invention, l'introduction de TiO_2 permet de réduire la teneur en Ce_2O_3 qui est un oxyde cher. Généralement, la somme de ces deux oxydes n'excède pas 1,2% en poids.

Les verres selon l'invention peuvent également contenir jusqu'à 1% d'autres constituants apportés par les impuretés des matières premières vitrifiables et/ou du fait de l'introduction de calcin dans le mélange vitrifiable et/ou provenant de l'utilisation d'agents d'affinage (SO_3 , Cl, Sb_2O_3 , As_2O_3).

Les verres selon l'invention peuvent être élaborés dans des conditions qui permettent d'atteindre le degré d'oxydo-réduction désiré. Ainsi les verres

- 8 -

selon l'invention peuvent être élaborés en utilisant les agents d'affinage connus, tels que les sulfates, leur rédox étant inférieur à 0,40 et généralement compris entre 0,2 et 0,35. Les verres selon l'invention les moins riches en fer peuvent être aussi élaborés dans des conditions décrites, par exemple, par le
5 brevet EP-B-297 404 et présenter un rédox supérieur à 0,4 ou 0,5 ; le rédox des verres selon l'invention reste toutefois inférieur à 0,8.

La teneur et la nature de chacun des constituants entrant dans la composition des verres selon l'invention, principalement les oxydes alcalino-terreux, permettant d'obtenir des verres absorbant davantage dans le proche
10 infrarouge. Cette propriété est due à un déplacement vers les grandes longueurs d'onde du maximum de la bande d'absorption de FeO dans ce domaine spectral. Ce déplacement s'accompagne souvent d'une augmentation de l'intensité de cette bande d'absorption et/ou de son élargissement. Cette augmentation de l'absorption dans l'infrarouge n'entraîne pas pour autant une
15 diminution, même faible, de la transmission dans le visible, elle s'accompagne au contraire d'une augmentation de ladite transmission.

Les agents colorants autres que le fer sont introduits dans la composition des verres d'après l'invention, seuls ou en combinaison, selon des teneurs pondérales qui, de préférence, restent inférieures aux limites
20 suivantes:

Se	<	0,008 %
CoO	<	0,04 %
Cr ₂ O ₃	<	0,1 %
NiO	<	0,07 %
CuO	<	0,3 %

Les avantages des verres selon l'invention seront mieux perçus à travers les verres décrits dans le tableau en annexe et qui sont commentés ci-après.

Ces verres, hors agents colorants, ont des compositions très proches de la composition moyenne A, indiquée ci-après, exprimée en pourcentages
25 pondéraux. Un verre connu référencé 1, donné à titre comparatif, présente, hors agents colorants, la composition B décrite ci-après, exprimée en pourcentages pondéraux :

- 9 -

	A	B
SiO ₂	72,60	70,86 %
Al ₂ O ₃	0,50	0,65 %
CaO	8,70	9,5 %
MgO	0,03	4,25 %
Na ₂ O	16,30	13,9 %
K ₂ O	0,20	0,2 %
SO ₃	0,15	0,27 %

Ces verres ont été élaborés dans des conditions d'oxydo-réduction variées. Les verres référencés 13 à 17 sont des compositions théoriques.

Les facteurs de transmission lumineuse globale sous illuminant A (TL_A) et de transmission énergétique globale (T_E), de même que la transmission dans l'infrarouge (T_{IR}), ont été mesurés selon la méthode PARRY MOON MASS 2 ; la transmission dans l'ultraviolet a été déterminée selon la méthode définie par la norme ISO 9050. Les valeurs de ces différents facteurs de transmission ainsi que celles de la pureté d'excitation sous illuminant C (P_C) correspondent à une épaisseur de 3,85 millimètres, sauf les exemples 3, 4 pour lesquels les valeurs indiquées correspondent à une épaisseur de 3,15 millimètres.

Ces différents exemples montrent que dans une large gamme d'agents colorants les verres selon l'invention présentent un facteur de transmission énergétique globale (T_E) inférieur au facteur de transmission lumineuse globale (TL_A) que la valeur de ce dernier soit élevée ou faible. Cette bonne sélectivité des verres selon l'invention est due en grande partie au déplacement du maximum de la bande d'absorption, caractéristique de FeO vers les grandes longueurs d'onde. Les exemples illustrant l'invention montrent que ce maximum (λ_{FeO}) est généralement supérieur à 1090 nanomètres et très souvent égal ou supérieur à 1150 nanomètres, alors que les verres magnésiens de l'art antérieur présentent un maximum de cette bande très nettement inférieur à ces valeurs.

- 10 -

Les verres selon l'invention sont compatibles avec les techniques habituelles de fabrication du verre plat sous réserve, pour certains verres, d'être élaborés dans des fours équipés d'électrodes. L'épaisseur du ruban de verre obtenu par nappage du verre en fusion sur un bain d'étain peut varier
5 entre 0,8 et 10 millimètres.

Le vitrage obtenu par la découpe du ruban de verre peut subir ultérieurement une opération de bombage, notamment lorsqu'il doit être monté sur un véhicule automobile.

Pour réaliser des pare-brise ou des vitrages latéraux, le vitrage choisi est
10 initialement découpé dans un ruban de verre dont l'épaisseur varie généralement entre 3 et 5 millimètres. Sous ces épaisseurs les verres selon l'invention assurent un bon confort thermique.

A l'instar d'autres vitrages, les vitrages obtenus à partir des verres selon l'invention peuvent être soumis au préalable à des traitements superficiels ou
15 être associés, par exemple, à un revêtement organique tel qu'un film à base de polyuréthanes à propriétés antilacérantes ou à un film assurant l'étanchéité en cas de bris ; il peut être revêtu localement d'une couche telle qu'une couche d'email.

Les vitrages selon l'invention peuvent être revêtus d'au moins une
20 couche d'oxyde métallique obtenue par dépôt chimique à haute température selon les techniques de pyrolyse ou de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou par dépôt sous vide.

- 11 -

	EX. 1	EX. 2	EX. 3	EX. 4	EX. 5	EX. 6
Fe ₂ O ₃	0,32	0,37	0,68	0,79	0,69	1,51
FeO	0,072	0,10	0,183	0,239	0,21	0,38
CoO	0,0035	0,003	0,0038	0,0026	0,0073	0,0039
Cr ₂ O ₃	0,0005	-	-	-	-	-
Se	0,0019	0,0002	-	-	0,0005	-
Ce ₂ O ₃	-	-	0,55		-	-
TL _A (%)	61,8	73,6	71	71	53,2	52,2
T _E (%)	59,3	62,1	52,3	46,7	39,8	28,1
T _{IR} (%)	57,4	49,8	34,4	24	24,4	7,6
T _{UV} (%)	22,9	41,3	20,7	31	25,6	10,6
λ _D (nm)	581	485,3	487,5	488	483	481,6
P _C (%)	5,44	3,3	6	6,8	9,4	9,5
λ _{FeO} (nm)	1070	1180	1130	1130	1170	1135

	EX. 7	EX. 8	EX. 9	EX. 10	EX. 11	EX. 12
Fe ₂ O ₃	1,69	1,89	1,95	2,41	3,07	3,50
FeO	0,21	0,46	0,48	0,56	0,83	0,78
CoO	0,0073	0,0288	0,0252	0,0089	0,0254	0,0282
Se	0,0005	0,0043	0,0040	-	-	-
T _{L_A} (%)	28,7	8,3	10,1	32,0	11,6	8,6
T _E (%)	17,4	7,1	7,7	15,9	6,4	4,7
T _{IR} (%)	7,0	4	4,4	2,8	1	0,8
T _{UV} (%)	4,9	1,4	1,6	2,5	0,7	0,14
λ _D (nm)	500	524,6	555	493	484,6	487,3
P _C (%)	3,5	0,5	2,1	12,3	33,2	28,2
λ _{FeO} (nm)	1150	1175	1155	1140	1105	1095

	EX. 13	EX. 14	EX. 15	EX. 16	EX. 17	EX. 18
Fe ₂ O ₃	1,51	1,51	0,50	0,50	1,51	0,56
FeO	0,38	0,38	0,24	0,24	0,38	0,167
CoO	0,0039	0,0039	-	-	0,0039	0,0015
NiO	0,03	0,05	0,02	-	-	-
F	-	-	0,9	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	0,05	0,09	
CuO	-	-	-	-	-	0,15
TL _A (%)	45	40	70	71,5	45,5	72,9
T _E (%)	23,9	21,6	42,8	44	24	52
T _{IR} (%)	7,3	7,0	19,2	19,5	7,5	38
T _{UV} (%)	10,5	10,5	43,9	44,0	10,6	33
λ _D (nm)	513	547	516	507	512	488
P _C (%)	4,17	7,96	2,15	4,56	7,82	6,9
λ _{FeO} (nm)	1135	1135	1180	1180	1135	1130

REVENDEICATIONS

1. Composition de verre silico-sodo-calcique destinée notamment à la réalisation de vitrage, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les constituants ci-après selon des teneurs, exprimées en pourcentages pondéraux, définies par
- 5 les limites suivantes :

SiO ₂	69	à 75	%
Al ₂ O ₃	0	à 3	%
B ₂ O ₃	0	à 5	%
CaO	2	à 10	%
MgO	0	à 2	%
Na ₂ O	9	à 17	%
K ₂ O	0	à 8	%
Fe ₂ O ₃ (fer total)	0,2	à 4	%
Se, CoO, Cr ₂ O ₃ , NiO, CuO	0	à 0,45	%

- la teneur en agent colorants autres que le fer étant au moins égale à 0,0002 % lorsque la teneur en Fe₂O₃ est égale ou inférieure à 1,5 %, cette composition étant susceptible de contenir également du fluor, des oxydes de zinc, de zirconium, de cérium, de titane et moins de 4% d'oxyde de baryum, la
- 10 somme des pourcentages des oxydes alcalino-terreux demeurant égale ou inférieure à 10%.

2. Composition de verre selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la somme des teneurs de Se, CoO, Cr₂O₃, NiO exprimées en pourcentages pondéraux, varie de 0 à 0,15%.

- 15 3. Composition de verre selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisée en ce que** la teneur en MgO est inférieure à 1% et, de préférence, est pratiquement nulle.

4. Composition de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la somme des teneurs des oxydes alcalins
- 20 est supérieure à environ 15%.

5. Composition de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend de 0,5 à 3,5% en poids de BaO.

- 15 -

6. Composition de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend de 0,5 à 2% en poids de fluor.

5 7. Composition de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend de 0,05 à 3% en poids de ZnO.

8. Composition de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend jusqu'à 1,5% en poids de ZrO₂.

10 9. Composition de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend jusqu'à 1,5%, et de préférence, de 0,3 à 0,8% en poids de Ce₂O₃.

15 10. Composition de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend jusqu'à 1% en poids de TiO₂.

11. Composition de verre selon l'une des revendications 9 et 10, **caractérisée en ce qu'elle** comprend simultanément des oxydes de cérium et de titane dans des proportions telles que la somme Ce₂O₃ + TiO₂ demeure égale ou inférieure à 1,2% en poids.

20 12. Composition de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend des oxydes de fer dans des proportions telles que le rapport FeO/Fe₂O₃ demeure inférieur à 0,8.

25 13. Composition de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend un ou plusieurs agents colorants autres que le fer selon des teneurs pondérales définies par les limites suivantes :

Se	<	0,008%
CoO	<	0,04 %
Cr ₂ O ₃	<	0,1 %
NiO	<	0,07 %
CuO	<	0,3 %

- 16 -

14. Composition de verre selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** présente une longueur d'onde dominante sous illuminant C inférieure à 560 nanomètres.

5 15. Vitrage, **caractérisé en ce qu'il** comprend au moins une feuille de verre dont la composition chimique est définie par l'une quelconque des revendications 1 à 13, ladite feuille présentant une épaisseur comprise entre 0,8 et 10 millimètres.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 3/00828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C03C3/087 C03C4/02 C03C3/095

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	FR,A,2 699 526 (SAINT GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 24 June 1994 see claims ---	1-15
X	EP,A,0 536 049 (SAINT GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 7 April 1993 see claims 1,2 ---	1-4,8-15
X	EP,A,0 452 207 (SAINT GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 16 October 1991 see claims 1,2 ---	1,2,4, 8-15
X	EP,A,0 561 337 (CENTRAL GLASS COMPANY) 22 September 1993 see claims 1-15 --- -/--	1,2,4, 8-15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 September 1995

Date of mailing of the international search report

22 - 9 - 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Reedijk, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 5/00828

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,2 672 587 (NIPPON SHEET GLASS CO. LTD.) 14 August 1992 see page 6, line 8 - line 17; claims ---	1-15
X	US,A,3 294 556 (R.V. HARRINGTON) 27 December 1966 see table 1 ---	1-4,7-15
X	EP,A,0 469 446 (PPG INDUSTRIES INC.) 5 February 1992 see page 2, line 3 - line 27; claim 1 -----	1-5,8-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 95/00828

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
FR-A-2699526	24-06-94	CA-A-	2130447	07-07-94
		CN-A-	1092044	14-09-94
		CZ-A-	9402025	12-04-95
		EP-A-	0629179	21-12-94
		WO-A-	9414716	07-07-94

EP-A-0536049	07-04-93	FR-A-	2682101	09-04-93
		CZ-A-	9301210	18-05-94
		WO-A-	9307095	15-04-93
		JP-T-	6503300	14-04-94
		PL-A-	299429	21-03-94

EP-A-0452207	16-10-91	FR-A-	2660921	18-10-91
		US-A-	5352640	04-10-94

EP-A-0561337	22-09-93	JP-A-	6040741	15-02-94
		JP-A-	6234543	23-08-94
		US-A-	5380685	10-01-95

FR-A-2672587	14-08-92	DE-A-	4203578	27-08-92
		JP-A-	5058670	09-03-93
		US-A-	5318931	07-06-94

US-A-3294556	27-12-66	NONE		

EP-A-0469446	05-02-92	US-A-	5240886	31-08-93
		AU-B-	623303	07-05-92
		AU-A-	8140491	06-02-92
		CA-A-	2048061	31-01-92
		JP-A-	4231347	20-08-92
		KR-B-	9402024	14-03-94
		US-A-	5385872	31-01-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 95/00828

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C03C3/087 C03C4/02 C03C3/095

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	FR,A,2 699 526 (SAINT GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 24 Juin 1994 voir revendications ---	1-15
X	EP,A,0 536 049 (SAINT GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 7 Avril 1993 voir revendications 1,2 ---	1-4,8-15
X	EP,A,0 452 207 (SAINT GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 16 Octobre 1991 voir revendications 1,2 ---	1,2,4, 8-15
X	EP,A,0 561 337 (CENTRAL GLASS COMPANY) 22 Septembre 1993 voir revendications 1-15 --- -/--	1,2,4, 8-15

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 Septembre 1995

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22. 09. 95

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Reedijk, A

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR,A,2 672 587 (NIPPON SHEET GLASS CO. LTD.) 14 Août 1992 voir page 6, ligne 8 - ligne 17; revendications ---	1-15
X	US,A,3 294 556 (R.V. HARRINGTON) 27 Décembre 1966 voir tableau 1 ---	1-4,7-15
X	EP,A,0 469 446 (PPG INDUSTRIES INC.) 5 Février 1992 voir page 2, ligne 3 - ligne 27; revendication 1 -----	1-5,8-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No
PCT/Fk 95/00828

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR-A-2699526	24-06-94	CA-A-	2130447	07-07-94
		CN-A-	1092044	14-09-94
		CZ-A-	9402025	12-04-95
		EP-A-	0629179	21-12-94
		WO-A-	9414716	07-07-94
EP-A-0536049	07-04-93	FR-A-	2682101	09-04-93
		CZ-A-	9301210	18-05-94
		WO-A-	9307095	15-04-93
		JP-T-	6503300	14-04-94
		PL-A-	299429	21-03-94
EP-A-0452207	16-10-91	FR-A-	2660921	18-10-91
		US-A-	5352640	04-10-94
EP-A-0561337	22-09-93	JP-A-	6040741	15-02-94
		JP-A-	6234543	23-08-94
		US-A-	5380685	10-01-95
FR-A-2672587	14-08-92	DE-A-	4203578	27-08-92
		JP-A-	5058670	09-03-93
		US-A-	5318931	07-06-94
US-A-3294556	27-12-66	AUCUN		
EP-A-0469446	05-02-92	US-A-	5240886	31-08-93
		AU-B-	623303	07-05-92
		AU-A-	8140491	06-02-92
		CA-A-	2048061	31-01-92
		JP-A-	4231347	20-08-92
		KR-B-	9402024	14-03-94
		US-A-	5385872	31-01-95