

ROYAUME DE BELGIQUE



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

# BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1002209A3

NUMERO DE DEPOT : 8800657

Classif. Internat.: C03C C23C

Date de délivrance : 09 Octobre 1990

Le Ministre des Affaires Economiques,

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

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

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

Vu le procès verbal dressé le 09 Juin 1988 à 10h45  
à l' Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE:

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

représenté(e)(s) par : VANDENBERGHEN Lucienne, GLAVERBEL S.A., Chaussée de la Hulpe, 166 - 1170 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : MIROIR CUIVRE ET PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL MIROIR.

INVENTEUR(S) : Servais Albert, allée des Cerisiers 12, 6280 Gerpinnes (Loverval) (BE)

Priorité(s) 23.06.87 GB GBA 8714666

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

Bruxelles, le 09 Octobre 1990  
PAR DELEGATION SPECIALE :

  
W.D.S. L.  
Directeur

Miroir cuivré et procédé de fabrication d'un tel miroir

La présente invention concerne un miroir comprenant une feuille de verre transparente portant un revêtement de cuivre réfléchissant et au moins une couche protectrice, ainsi qu'un procédé de fabrication d'un miroir dans lequel on forme, sur une feuille de verre transparente, un revêtement de cuivre réfléchissant et au moins une couche protectrice.

Les miroirs portant un revêtement réfléchissant d'argent sont évidemment très bien connus. De tels miroirs présentent en général une teinte neutre en réflexion, et ils ne modifient pas de manière appréciable la couleur de la lumière qu'ils réfléchissent. Il est souhaitable dans certaines occasions d'utiliser un miroir qui modifie la couleur de la lumière qu'il réfléchit. Cet effet peut être obtenu en utilisant du verre coloré pour y former un miroir argenté, mais un procédé plus courant consiste à utiliser une couche réfléchissante qui colore la lumière réfléchie. Une couche réfléchissante d'or déposée sur un support transparent clair confère à la lumière réfléchie une teinte que de nombreuses personnes trouvent esthétiquement agréable.

Les méthodes connues de dépôt d'un revêtement réfléchissant d'or sur un support transparent sont assez onéreuses, et l'or est lui-même une matière coûteuse. Pour cette raison, différentes tentatives d'imitation de l'aspect d'un miroir doré ont été faites à l'aide de miroir au cuivre, c'est-à-dire un miroir qui a un revêtement réfléchissant de cuivre. Le cuivre, en tant que matière, est moins coûteux que l'or, et il peut être facilement déposé par voie chimique, par opposition à des techniques plus coûteuses de dépôt sous vide ou par sputtering.

Malheureusement, un revêtement réfléchissant de cuivre présente l'inconvénient d'être assez facilement corrodé par l'atmosphère, et particulièrement par des polluants tels que du dioxyde de soufre, malgré la présence d'une couche protectrice, par exemple de peinture. Il en résulte que le mince revêtement réfléchissant de cuivre d'un miroir au cuivre se décolore (noircit) au cours d'une période relativement courte. Ceci est évidemment inacceptable pour l'utilisateur.

Ce problème a suscité toute l'attention dans le passé, et différentes propositions ont été faites pour protéger un revêtement réfléchissant de cuivre contre la décoloration en appliquant différentes matières protectrices dans le but d'éviter ou de retarder la corrosion atmosphérique. A ce jour, la plus efficace de

ces propositions est de traiter le revêtement de cuivre avec un azole substitué. Un tel traitement a par exemple été décrit dans les brevets britanniques n° 1 074 076 (Pittsburgh Plate Glass Co), 1 250 142 (Shikoku Kasei Kogyo Co Ltd) et 2 102 453 (Glaverbel) et dans le brevet américain n° 4 255 214 (Falconer Plate Glass Corp.).

5 La couche protectrice peut donc comprendre une strate superficielle du revêtement de cuivre lui-même, qui a été mise en contact avec de l'azole. Une telle protection par de l'azole est indubitablement avantageuse en retardant la corrosion de films de cuivre et permet de former les meilleurs miroirs au cuivre obtenus chimiquement disponibles jusqu'à ce jour. On a trouvé cependant que même des  
10 revêtements de cuivre protégés par un azole peuvent changer d'aspect, et aussi que, pendant la fabrication du miroir, même pendant la courte période avant l'application de l'azole substitué sur le miroir, des changements d'aspect sont observés. C'est pour cette raison que les miroirs au cuivre ont été jusqu'à présent difficiles à commercialiser.

15 Une indication de la résistance au vieillissement d'un miroir comportant un revêtement métallique peut être obtenue en le soumettant à un test de vieillissement accéléré par pulvérisation d'un sel de cuivre et d'acide acétique, connu sous le nom de test CASS. Dans ce test, le miroir est placé dans une enceinte d'essai à 50°C et est soumis à l'action d'un brouillard formé par la pulvérisation  
20 d'une solution aqueuse contenant 50g/L de chlorure de sodium, 0,2g/L de chlorure cuivreux anhydre avec suffisamment d'acide acétique glacial pour porter le pH de la solution pulvérisée à une valeur comprise entre 3,0 et 3,1. Les détails complets de ce test sont établis dans la norme internationale ISO 3770-1976. Les miroirs peuvent être soumis à l'action du brouillard salin pendant des périodes de  
25 longueurs différentes, et les propriétés réfléchissantes du miroir vieilli artificiellement peuvent être ensuite comparées aux propriétés réfléchissantes du miroir fraîchement formé. Un temps d'exposition de 120 heures ou davantage donne une indication utile de la résistance d'un miroir au cuivre au vieillissement.

Un des objets de la présente invention est de procurer un miroir au  
30 cuivre présentant une durée de vie satisfaisante et commercialement acceptable.

La présente invention concerne un miroir comprenant une feuille de verre transparente portant un revêtement de cuivre réfléchissant et au moins une couche protectrice, caractérisé en ce que le dit revêtement de cuivre est un revêtement déposé chimiquement tel que, lorsque le miroir est soumis au test CASS  
35 pendant 120 heures, le facteur de réflexion lumineuse du miroir après le test a encore au moins 0,9 fois la valeur qu'il avait avant que le miroir ait été soumis au test.

Les miroirs au cuivre selon l'invention tels que définis ci-dessus ont une durée de vie améliorée de manière significative. De ce fait, l'invention fournit des miroirs au cuivre qui peuvent être exploités à une échelle commerciale. Il est clair qu'il importe de protéger le revêtement de cuivre de manière aussi efficace que possible, par exemple par un traitement au moyen d'un azole ou par peinture, procédés qui sont connus en soi, de manière que le revêtement de cuivre soit protégé de l'attaque atmosphérique par une barrière plus ou moins imperméable.

La présente invention est basée sur la découverte du fait que, si la protection contre l'attaque atmosphérique est indubitablement importante dans la fabrication d'un miroir au cuivre pourvu d'une durée de vie utile, il existe un autre facteur très important qui n'a pas été pris en considération jusqu'ici. On a découvert que la manière dont le revêtement de cuivre est d'abord formé a un effet significatif sur les propriétés de vieillissement et donc sur la durée de vie utile d'un miroir au cuivre. On a trouvé qu'il est extrêmement important d'assurer que le revêtement de cuivre protégé ne contient pas déjà des matières étrangères qui réagiront avec le cuivre au cours du temps et décoloreront le miroir. Ceci ne veut pas dire que le revêtement de cuivre doit nécessairement être entièrement dépourvu d'oxygène ou d'autres matières. En fait, on a trouvé qu'une petite quantité d'oxygène dans le revêtement de cuivre peut être avantageux pour obtenir certains effets de teinte qui sont considérés comme souhaitables.

Pour cette raison, dans des formes préférées de réalisation de l'invention, le dit revêtement de cuivre est un revêtement déposé chimiquement ayant une teneur en oxygène (s'il y en a) qui est suffisamment faible pour que, lorsque le miroir est soumis au test CASS pendant 120 heures, le facteur de réflexion lumineuse du miroir après le test a encore au moins 0,9 fois la valeur qu'il avait avant que le miroir ait été soumis au test.

Avantageusement, le dit revêtement de cuivre est tel que, lorsque le miroir est soumis au test CASS pendant 120 heures, le facteur de réflexion lumineuse du miroir après le test a encore au moins 0,98 fois la valeur qu'il avait avant que le miroir ait été soumis au test et de préférence, le dit revêtement de cuivre est tel que, lorsque le miroir est soumis au test CASS pendant 250 heures, le facteur de réflexion lumineuse du miroir après le test a encore au moins 0,98 fois la valeur qu'il avait avant que le miroir ait été soumis au test. Satisfaire à un de ces critères ou aux deux est une bonne indication que le miroir sera inaltérable pendant sa durée de vie.

Dans des formes préférées de réalisation de l'invention, de la lumière incidente blanche (Illuminant C.I.E. C) est réfléchi par le miroir avec une lon-

gueur d'onde dominante comprise entre 585nm et 590nm. De tels miroirs présentent un aspect très similaire à des miroirs connus dont le revêtement réfléchissant est constitué d'or, quoiqu'ils soient beaucoup moins coûteux à fabriquer. De tels miroirs peuvent avoir une durée de vie aussi grande que celle de miroirs dorés.

5 On notera que des miroirs protégés au moyen d'azole qui ont été fabriqués selon l'invention sont tels que, lorsque le miroir est soumis au test CASS pendant 250 heures, leur facteur de réflexion lumineuse après le test a encore environ 0,99 fois la valeur qu'il avait avant que le miroir ait été soumis au test.

10 A titre de comparaison, on peut citer l'exemple suivant. Un miroir fabriqué de la même manière mais sans protection du revêtement de cuivre par de l'azole présente un facteur de réflexion lumineuse réduit à environ 75% d'une valeur de référence, qui est le facteur de réflexion lumineuse de ce miroir avant qu'il soit soumis au test. Un miroir dont le revêtement de cuivre a été formé chimiquement, sans considération pour sa teneur en oxygène ou pour les condi-  
15 tions pendant le dépôt, présente un facteur de réflexion lumineuse réduit à environ 85% de cette valeur de référence pendant sa fabrication, avant même que la protection d'azole ait pu être appliquée. Cette comparaison indique que la manière dont le revêtement est formé est presque aussi importante que d'offrir au revêtement réfléchissant de cuivre la meilleure protection connue après qu'il ait  
20 été formé.

La présente invention s'étend à un procédé de fabrication d'un miroir dans lequel on forme, sur une feuille de verre transparente, un revêtement de cuivre réfléchissant et au moins une couche protectrice, caractérisé en ce que le  
25 dit revêtement de cuivre est formé par dépôt chimique dans des conditions telles que, lorsque le miroir est soumis au test CASS pendant 120 heures, le facteur de réflexion lumineuse du miroir après le test a encore au moins 0,9 fois la valeur qu'il avait avant que le miroir ait été soumis au test.

Les procédés selon l'invention ont pour résultat la formation de miroirs qui ont des propriétés de vieillissement acceptables et une couleur accep-  
30 table en réflexion, et qui sont de ce fait commercialement valables.

Jusqu'à ce jour, les efforts pour trouver un procédé de fabrication de miroirs au cuivre acceptables commercialement ont été concentrés sur la protec-  
tion contre l'attaque extérieure du revêtement de cuivre après qu'il ait été formé. On n'a pas tenu compte jusqu'ici du fait que la manière dont le revêtement réflé-  
35 chissant de cuivre est formé est également très importante pour l'obtention d'un miroir pourvu de propriétés de vieillissement acceptables.

Dans les formes préférées de réalisation de l'invention, on pulvérise

une solution de cuivrage sur la feuille de verre alors que celle-ci est encore mouillée, suite à la pulvérisation d'une solution d'un agent complexant des produits de la réaction de cuivrage, et on pulvérise ensuite de l'eau sur le verre. Ceci présente l'avantage d'assurer au revêtement de cuivre une teneur en oxygène très faible, et peut-être même substantiellement nulle. Le revêtement est donc formé de telle manière qu'il ne contient pas d'oxygène en des quantités qui pourraient réagir nuisiblement avec le cuivre au cours du temps et décolorer le miroir.

Ceci revêt une grande importance pratique, et l'invention, dans un second aspect, concerne un procédé de fabrication d'un miroir dans lequel on forme, sur une feuille de verre transparente, un revêtement de cuivre réfléchissant et au moins une couche protectrice, caractérisé en ce, pour former le dit revêtement de cuivre, on pulvérise une solution de cuivrage sur la feuille de verre alors que celle-ci est encore mouillée, suite à la pulvérisation d'une solution d'un agent complexant des produits de la réaction de cuivrage, et on pulvérise ensuite de l'eau sur le verre.

La mise en oeuvre du procédé de l'invention selon les dites formes préférées de réalisation de son premier aspect, ou selon son second aspect, assure que les réactions de cuivrage se produisent en présence d'une solution d'un agent complexant des produits de la réaction, et ceci a pour effet de rendre les produits de la réaction de cuivrage inoffensifs vis-à-vis du revêtement de cuivre métallique déposé. Nous croyons qu'il en résulte que le revêtement ne contient pas de polluants en quantités telles qu'ils aient un effet nuisible significatif sur ses propriétés de vieillissement.

On a trouvé qu'un procédé très efficace de formation d'un revêtement réfléchissant de cuivre est caractérisé en ce que le verre est transporté au travers de postes de pulvérisation successifs dans lesquels on pulvérise une solution du dit agent, une solution de cuivrage et de l'eau et en ce que la zone d'impact de la solution de cuivrage occupe substantiellement tout l'espace entre la zone d'impact de la solution et la zone d'impact de l'eau pulvérisée, et l'adoption de cette caractéristique est dès lors préférée. Ceci est un moyen très efficace de formation d'un revêtement de cuivre contenant très peu ou pas d'oxygène.

Dans les formes préférées de réalisation de l'invention, la dite solution d'agent complexant comprend un composé d'ammonium. Une solution d'hydroxyde d'ammonium est un agent complexant très efficace. Il est surprenant que de telles solutions puissent être utilisées même dans des formes de réalisation de l'invention où une solution d'hydroxyde d'ammonium est pulvérisée près de la zone d'impact de la solution de cuivrage, parce qu'il est connu que l'hydroxyde

d'ammonium peut redissoudre le cuivre métallique formé pendant la réaction de cuivrage.

De préférence, la dite solution d'ammonium a un pH d'au moins 10.

Avantageusement, dans des formes de réalisation du second aspect de l'invention, le dit revêtement de cuivre est formé dans des conditions telles que, lorsque le miroir est soumis au test CASS pendant 120 heures, le facteur de réflexion lumineuse du miroir après le test a encore au moins 0,9 fois la valeur qu'il avait avant que le miroir ait été soumis au test.

De préférence, le dit revêtement de cuivre est formé dans des conditions telles que, lorsque le miroir est soumis au test CASS pendant 120 heures, le facteur de réflexion lumineuse du miroir après le test a encore au moins 0,98 fois la valeur qu'il avait avant que le miroir ait été soumis au test, et avantageusement, le dit revêtement de cuivre est formé dans des conditions telles que, lorsque le miroir est soumis au test CASS pendant 250 heures, le facteur de réflexion lumineuse du miroir après le test a encore au moins 0,98 fois la valeur qu'il avait avant que le miroir ait été soumis au test. Des miroirs satisfaisant à l'un de ces tests, ou aux deux, ont des propriétés de vieillissement excellentes.

La solution effectivement utilisée pour le dépôt chimique de la couche de cuivre, la solution de cuivrage, n'est pas critique. On connaît différentes solutions commercialement disponibles pour déposer une couche protectrice de cuivre sur un revêtement d'argent réfléchissant. Des exemples de telles solutions sont décrits dans le brevet américain n° 3 963 842. De telles solutions peuvent avantageusement être utilisées pour déposer un revêtement de cuivre réfléchissant selon la présente invention.

Le dépôt d'un revêtement de haute qualité peut être favorisé en appliquant à la surface à revêtir certains traitements préliminaires. Un de ces traitements, que l'on préfère et qui est connu en soi, est d'appliquer à la surface à cuivrer un traitement préliminaire au nitrate d'argent. Un tel traitement active la surface et la prépare à recevoir le revêtement de cuivre. Une telle solution ne doit pas être une solution concentrée, et en fait, l'emploi d'une solution aqueuse contenant environ 5mg/L de nitrate d'argent est recommandé.

Un traitement préliminaire qui consiste à pulvériser la surface à cuivrer avec de l'eau, ensuite avec la solution de nitrate d'argent, et enfin de nouveau avec de l'eau constitue une préparation au cuivrage très efficace.

De préférence, préalablement au traitement au nitrate d'argent, la surface à cuivrer est traitée avec une solution de chlorure stanneux. Un tel prétraitement, qui est également connu en soi, rend le traitement au nitrate d'argent

particulièrement efficace. La solution de chlorure stanneux ne doit pas non plus être concentrée, et une solution aqueuse contenant environ 20mg/L de chlorure stanneux est recommandée.

5 Lorsque le verre à traiter pour former un miroir a une teneur assez élevée en ions de métaux alcalins, comme tel est le cas par exemple avec du verre sodo-calcique ordinaire qui contient habituellement de 12% à 14% de sodium calculés sous forme d'oxyde de sodium, il est bien connu que la surface du verre est sensible à une hydrolyse par l'humidité atmosphérique. Ceci tend à rendre le verre inapte à recevoir un revêtement de cuivre réfléchissant. En fait, on a trouvé  
10 qu'un délai aussi court que trois ou quatre jours entre la fabrication du verre sodo-calcique en feuilles et l'application sur celles-ci d'un revêtement réfléchissant peut avoir un effet néfaste sur la qualité du miroir produit. Afin de réduire cet inconvénient, dans certaines formes de réalisation de l'invention, le verre sodo-calcique sur lequel le revêtement de cuivre réfléchissant doit être déposé est soumis à un  
15 traitement de désalcalinisation afin de réduire la population d'ions de métaux alcalins en surface. Dans d'autres formes préférées de réalisation de l'invention, la feuille de verre est une feuille de verre sodo-calcique qui a été polie de manière que le revêtement de cuivre soit formé sur une surface fraîche.

L'invention s'étend à un miroir qui a été fabriqué par un procédé tel  
20 que décrit ci-dessus.

Certaines formes préférées de réalisation de l'invention seront maintenant décrites plus en détails en se référant aux dessins schématiques annexés, dans lesquels:

La figure 1 est une vue schématique d'un dispositif de fabrication  
25 d'un miroir selon l'invention,

La figure 2 est un graphique représentant le facteur de réflexion à différentes longueurs d'ondes d'un miroir fabriqué selon l'invention, fraîchement formé et après avoir été soumis au test CASS, et

La figure 3 est un graphique similaire pour un miroir qui n'a pas été  
30 soumis à un traitement de protection par de l'azole, mais qui est similaire en tous autres points.

Dans la figure 1, des feuilles de verre sont transportées le long d'un parcours 1 par un convoyeur à rouleaux 2. Les feuilles se déplacent de la gauche vers la droite dans le dessin. Les feuilles passent d'abord sous des polissoirs tels  
35 que 3, comprenant des feutres animés d'un mouvement orbital alimentés par un mélange de poudres d'oxyde de cérium et de carbonate de calcium afin de polir le verre de manière à procurer une surface fraîche pour recevoir le revêtement de



cuivre. Cette étape peut être omise si la surface du verre est pauvre en ions de métaux alcalins.

5 L'étape de polissage est suivie par une pulvérisation d'eau déminéralisée à un poste de pulvérisation 4, par un traitement de brossage au moyen d'une brosse rotative 5, et d'une autre pulvérisation d'eau à un poste de pulvérisation 6 afin de nettoyer le verre et d'en enlever toutes traces de poudre de polissage.

10 Une solution diluée de chlorure stanneux est ensuite pulvérisée sur le verre à un poste de pulvérisation 7 pour préparer les feuilles à un traitement ultérieur. Cette solution peut par exemple contenir 20mg/L de chlorure stanneux. La solution peut éventuellement être acide.

15 Les feuilles défilent ensuite en-dessous de postes de pulvérisation successifs 8, 9 et 10 où le verre subit respectivement une pulvérisation d'eau déminéralisée, de solution de nitrate d'argent, et de nouveau d'eau déminéralisée. Cette solution peut contenir 5mg/L de nitrate d'argent et son but est d'activer la surface du verre pour recevoir le revêtement de cuivre.

Les feuilles de verre ainsi activées passent ensuite dans une zone de cuivrage représentée par des postes de pulvérisation 11 à 18.

20 Trois postes de pulvérisation successifs 11, 12 et 13 pulvérisent une solution d'un agent complexant des produits de la réaction de cuivrage. Les zones d'impact de la solution d'agent complexant des produits de la réaction sur le verre sont contiguës. Une solution appropriée d'agent complexant des produits de la réaction de cuivrage est une solution contenant un composé d'ammonium, ayant de préférence un pH d'environ 11. Les feuilles de verre passent ensuite en-dessous de postes de pulvérisation 14 et 15 où sont pulvérisées respectivement une solution  
25 contenant du cuivre et un activateur qui réagit avec la solution contenant du cuivre pour provoquer le dépôt de cuivre métallique sur le verre. On peut utiliser une solution de cuivrage et un activateur traditionnels.

30 Il importe que la zone commune d'impact des solutions de cuivrage pulvérisées aux postes de pulvérisation 14 et 15 suive de près la zone d'impact de la solution d'agent complexant des produits de la réaction sur le verre pour que les réactions de revêtement se produisent en présence de solution complexante et que la zone commune d'impact soit elle-même suivie de près par une zone d'impact de jets d'eau pulvérisés aux postes de pulvérisation 16, 17 et 18. L'excès de solution de cuivrage est chassé de la surface du verre dès l'entrée dans la zone d'impact de  
35 l'eau pulvérisée.

On a trouvé qu'un poste de cuivrage disposé et fonctionnant de cette manière est efficacement adapté pour déposer un revêtement de cuivre de haute

qualité à très faible teneur en oxygène. L'emploi d'une solution contenant composé d'ammonium contribue également à rendre les produits de la réaction de cuivrage inoffensifs vis-à-vis du verre et du revêtement de cuivre qui y est déposé.

Les feuilles de verre revêtues de cuivre passent ensuite en-dessous de ventilateurs tels que 19, qui sèchent le revêtement de cuivre en vue d'un traitement ultérieur de protection par de l'azole. Celui-ci consiste en la pulvérisation d'une solution appropriée d'azole à un poste de pulvérisation 20. L'excès de solution d'azole et les produits de réaction sont ensuite éliminés par pulvérisation d'eau déminéralisée à un poste 21, et le verre cuivré protégé par de l'azole est de nouveau séché par un ventilateur à air chaud 22, avant l'application d'une couche protectrice de peinture pulvérisée au poste 23.

Si on désire appliquer une couche protectrice d'une autre manière, par exemple en solidarissant la feuille cuivrée à une autre feuille pour former un panneau feuilleté, l'étape de peinture peut être omise.

Chaque poste de pulvérisation peut comprendre plusieurs pulvérisateurs disposés de manière à couvrir uniformément la totalité de la largeur du parcours 1 du verre, mais il est en général plus approprié d'utiliser des pulvérisateurs animés d'un mouvement de va-et-vient.

#### EXEMPLE 1

Des feuilles de verre sodo-calciques de 6mm d'épaisseur fabriquées par le procédé de flottage et mesurant 3,2m x 1,8m sont acheminées à une vitesse de 1,5m/min au travers d'un dispositif de fabrication de miroirs tel qu'on vient de le décrire.

Les feuilles sont polies de manière habituelle au moyen de poudre d'oxyde de cérium, rincées et brossées, et traitées par du chlorure stanneux et du nitrate d'argent, ainsi qu'on l'a décrit ci-dessus.

Les feuilles passent ensuite au travers d'une zone de cuivrage où on pulvérise une solution contenant un composé d'ammonium ayant un pH compris entre 10 et 11 aux postes de pulvérisation 11 à 13, une solution de cuivrage traditionnelle et un activateur aux postes de pulvérisation 14 et 15, et de l'eau déminéralisée aux postes de pulvérisation 16 à 18. Le débit et la concentration de la solution de cuivrage et d'activateur sont réglés de manière à former un revêtement contenant  $700\text{mg/m}^2$  de cuivre. Chaque poste de pulvérisation 11 à 18 dans la zone de cuivrage comprend un pulvérisateur unique, et ceux-ci sont couplés l'un à l'autre et animés d'un mouvement de va-et-vient à raison de 14 cycles par minute au travers du parcours du verre.

Les feuilles traitées traversent ensuite un poste de pulvérisation

d'azole 20.

Dans cet exemple, de l'aminotétrazole est pulvérisé sur le revêtement de cuivre à la température ambiante, le verre est chauffé, et de nouveau de l'aminotétrazole est pulvérisé à une température comprise entre 50°C et 70°C. On utilise une solution aqueuse contenant de l'aminotétrazole. Après un temps de séjour de 2 à 3 minutes, le verre traverse un poste de lavage par pulvérisation 21, et le revêtement de cuivre protégé par de l'azole est séché et revêtu d'une couche de peinture alkyde d'environ 40µm d'épaisseur.

On mesure ensuite les propriétés du miroir résultant. La proportion de lumière réfléchie par le miroir à différentes longueurs d'ondes (y compris l'ultraviolet et l'infrarouge) est mesurée et est représentée sous forme de pourcentage de lumière incidente dans le graphique de la figure 2.

Dans la figure 2, la courbe A représente le facteur de réflexion du miroir venant d'être formé. La courbe B représente le facteur de réflexion du miroir après qu'il ait été entreposé à 100°C pendant 24 heures, et la courbe C représente le facteur de réflexion du miroir ayant subi le test CASS (ISO 3770-1976) pendant 120 heures. On notera qu'il y a très peu de différence entre ces courbes au travers du spectre visible. Ceci contraste avec les courbes représentées dans la figure 3 où les lettres de référence correspondantes désignent des courbes correspondantes. Les courbes représentées dans la figure 3 sont établies pour un miroir qui a été fabriqué exactement de la même manière, sauf que l'étape de protection par de l'azole a été omise. On notera qu'il y a une détérioration considérable du facteur de réflexion de ce miroir au travers du spectre visible. Si on fabrique un miroir de la manière décrite dans l'exemple 1, mais sans pulvérisation de composé d'ammonium aux postes 11 à 13, et sans azole, on obtient des résultats encore plus mauvais.

Les facteurs de réflexion de ces trois miroirs à 550nm sont donnés dans le tableau 1 suivant:

TABLEAU 1

	tel que formé	après 24h à 100°C	après 120h test CASS
Exemple 1	51%	51%	50,5%
Ammonium, pas d'azole	48%	44%	35 %
Ni ammonium, ni azole	47%	42%	33 %

Différentes autres propriétés de ces trois miroirs sont données dans le tableau 2 suivant, dans lequel:

RL représente le facteur de réflexion lumineuse exprimé en pourcen-

tage de lumière visible incidente (Illuminant C.I.E. C)

RE représente le facteur de réflexion énergétique totale exprimé en pourcentage de rayonnement incident

X et Y sont les coordonnées trichromatiques sur le diagramme de chromaticité C.I.E. pour de la lumière réfléchie par les miroirs

$\lambda$  est la longueur d'onde dominante en nanomètres de la lumière réfléchie par les miroirs

P est la pureté de teinte de la lumière réfléchie par les miroirs, exprimée en pourcentage.

TABLEAU 2

10

	Exemple 1		Ammonium, pas d'azole	
	tel que formé	après 120 h test CASS	tel que formé	après 120h test CASS
RL	56,40	56,00	53,5	39,5
RE	52,40	52,00	50,8	41,5
X	0,3575	0,3588	0,3599	0,3685
Y	0,3381	0,3389	0,3395	0,3432
$\lambda$	588,4	588,2	588,2	588,3
P	18,6	19,1	19,6	22,9

20

	Ni ammonium, ni azole		Azole, pas d'ammonium	
	tel que formé*	après 120 h test CASS	tel que formé*	après 120h test CASS
RL	52,5	37,9	54,6	47,5
RE	49,3	40,8	51,5	50,5
X	0,3600	0,3750	0,3590	0,3690
Y	0,3396	0,3486	0,3390	0,3450
$\lambda$	588,1	587,2	588,2	588,0
P	19,7	26,1	19,1	20,5

30

\* Les valeurs données pour les miroirs portant des revêtements qui ne sont pas formés en présence d'ammonium ne sont pas strictement "tel que formé", mais plutôt des valeurs juste avant que les miroirs soient soumis au test CASS. En fait, on remarque un changement des propriétés réfléchissantes de tels miroirs après formation du revêtement réfléchissant, même au cours d'une courte période avant que la protection par de l'azole ne puisse être appliquée pendant leur fabrication.

35

Après avoir été soumis au test CASS pendant 250 heures, le miroir de

l'exemple 1 avait  $RL = 55,4$ , et  $RE = 51,5$ . Pour les trois autres miroirs, les valeurs de ces facteurs n'ont pas été mesurables parce que le facteur de réflexion variait de place en place en raison de la destruction partielle du revêtement de cuivre.

- 5 Ces chiffres démontrent que le miroir de l'exemple 1 présente une stabilité excellente, tant en ce qui concerne la proportion de lumière incidente et d'énergie totale qui est réfléchie, qu'en ce qui concerne la teinte de la lumière réfléchie.

#### EXEMPLE 2

- 10 En variante de l'exemple 1, une solution d'un composé d'ammonium ayant un pH d'environ 11 est pulvérisée seulement au poste de pulvérisation 13 le plus proche du poste de cuivrage 14, et la concentration des solutions de cuivrage et le débit de pulvérisation sont ajustés pour former un revêtement contenant 800mg de cuivre par mètre carré. On applique au revêtement de cuivre un traitement de protection par de l'azole tel que décrit dans l'exemple 1 du brevet britannique n° 2 102 453. Le miroir résultant présente des propriétés très semblables à  
15 celles de l'exemple 1 ci-dessus.

### Revendications

1. Miroir comprenant une feuille de verre transparente portant un revêtement de cuivre réfléchissant et au moins une couche protectrice, caractérisé en ce que le dit revêtement de cuivre est un revêtement déposé chimiquement tel que, lorsque le miroir est soumis au test CASS pendant 120 heures, le facteur de réflexion lumineuse du miroir après le test a encore au moins 0,9 fois la valeur qu'il avait avant que le miroir ait été soumis au test.

2. Miroir selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dit revêtement de cuivre est un revêtement déposé chimiquement ayant une teneur en oxygène (s'il y en a) qui est suffisamment faible pour que, lorsque le miroir est soumis au test CASS pendant 120 heures, le facteur de réflexion lumineuse du miroir après le test a encore au moins 0,9 fois la valeur qu'il avait avant que le miroir ait été soumis au test.

3. Miroir selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le dit revêtement de cuivre est tel que, lorsque le miroir est soumis au test CASS pendant 120 heures, le facteur de réflexion lumineuse du miroir après le test a encore au moins 0,98 fois la valeur qu'il avait avant que le miroir ait été soumis au test.

4. Miroir selon la revendication 3, caractérisé en ce que le dit revêtement de cuivre est tel que, lorsque le miroir est soumis au test CASS pendant 250 heures, le facteur de réflexion lumineuse du miroir après le test a encore au moins 0,98 fois la valeur qu'il avait avant que le miroir ait été soumis au test.

5. Miroir selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que de la lumière incidente blanche (Illuminant C.I.E. C) est réfléchi par le miroir avec une longueur d'onde dominante comprise entre 585nm et 590nm.

6. Procédé de fabrication d'un miroir dans lequel on forme, sur une feuille de verre transparente, un revêtement de cuivre réfléchissant et au moins une couche protectrice, caractérisé en ce que le dit revêtement de cuivre est formé par dépôt chimique dans des conditions telles que, lorsque le miroir est soumis au test CASS pendant 120 heures, le facteur de réflexion lumineuse du miroir après le test a encore au moins 0,9 fois la valeur qu'il avait avant que le miroir ait été soumis au test.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on pulvérise une solution de cuivrage sur la feuille de verre alors que celle-ci est encore mouillée, suite à la pulvérisation d'une solution d'un agent complexant des produits de la réaction de cuivrage, et on pulvérise ensuite de l'eau sur le verre.

14.

8. Procédé de fabrication d'un miroir dans lequel on forme, sur une feuille de verre transparente, un revêtement de cuivre réfléchissant et au moins une couche protectrice, caractérisé en ce, pour former le dit revêtement de cuivre, on pulvérise une solution de cuivrage sur la feuille de verre alors que celle-ci est encore mouillée, suite à la pulvérisation d'une solution d'un agent complexant des produits de la réaction de cuivrage, et on pulvérise ensuite de l'eau sur le verre.

9. Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que le verre est transporté au travers de postes de pulvérisation successifs dans lesquels on pulvérise une solution du dit agent, une solution de cuivrage et de l'eau et en ce que la zone d'impact de la solution de cuivrage occupe substantiellement tout l'espace entre la zone d'impact de la solution et la zone d'impact de l'eau pulvérisée.

10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que la dite solution d'agent complexant comprend un composé d'ammonium.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la dite solution d'ammonium a un pH d'au moins 10.

12. Procédé selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que le dit revêtement de cuivre est formé dans des conditions telles que, lorsque le miroir est soumis au test CASS pendant 120 heures, le facteur de réflexion lumineuse du miroir après le test a encore au moins 0,9 fois la valeur qu'il avait avant que le miroir ait été soumis au test.

13. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 12, caractérisé en ce que le dit revêtement de cuivre est formé dans des conditions telles que, lorsque le miroir est soumis au test CASS pendant 120 heures, le facteur de réflexion lumineuse du miroir après le test a encore au moins 0,98 fois la valeur qu'il avait avant que le miroir ait été soumis au test.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le dit revêtement de cuivre est formé dans des conditions telles que, lorsque le miroir est soumis au test CASS pendant 250 heures, le facteur de réflexion lumineuse du miroir après le test a encore au moins 0,98 fois la valeur qu'il avait avant que le miroir ait été soumis au test.

15. Procédé selon l'une des revendications 6 à 14, caractérisé en ce que la feuille de verre est une feuille de verre sodo-calcique qui a été polie de manière que le revêtement de cuivre soit formé sur une surface fraîche.

16. Miroir fabriqué par un procédé selon l'une des revendications 6 à

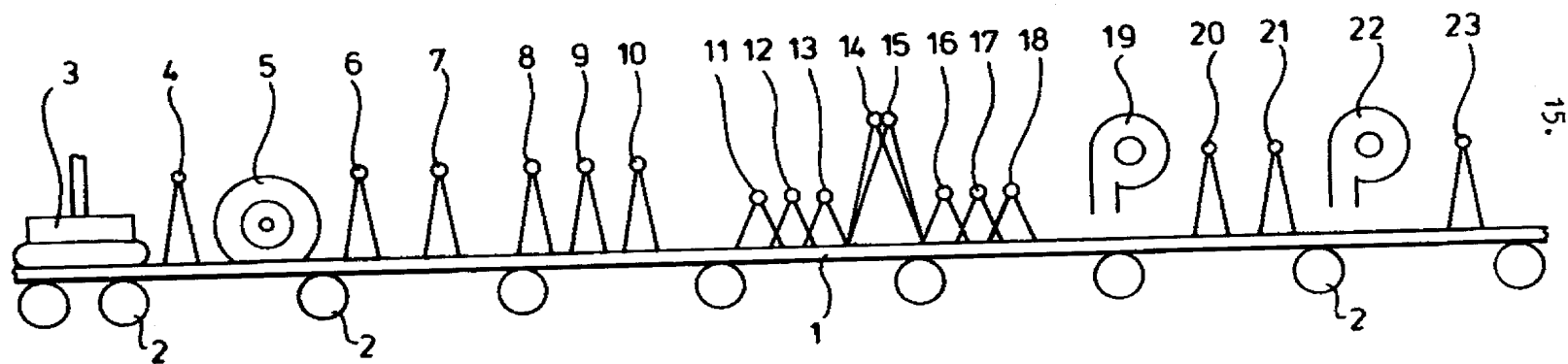


Fig.1

08300657



Fig.2

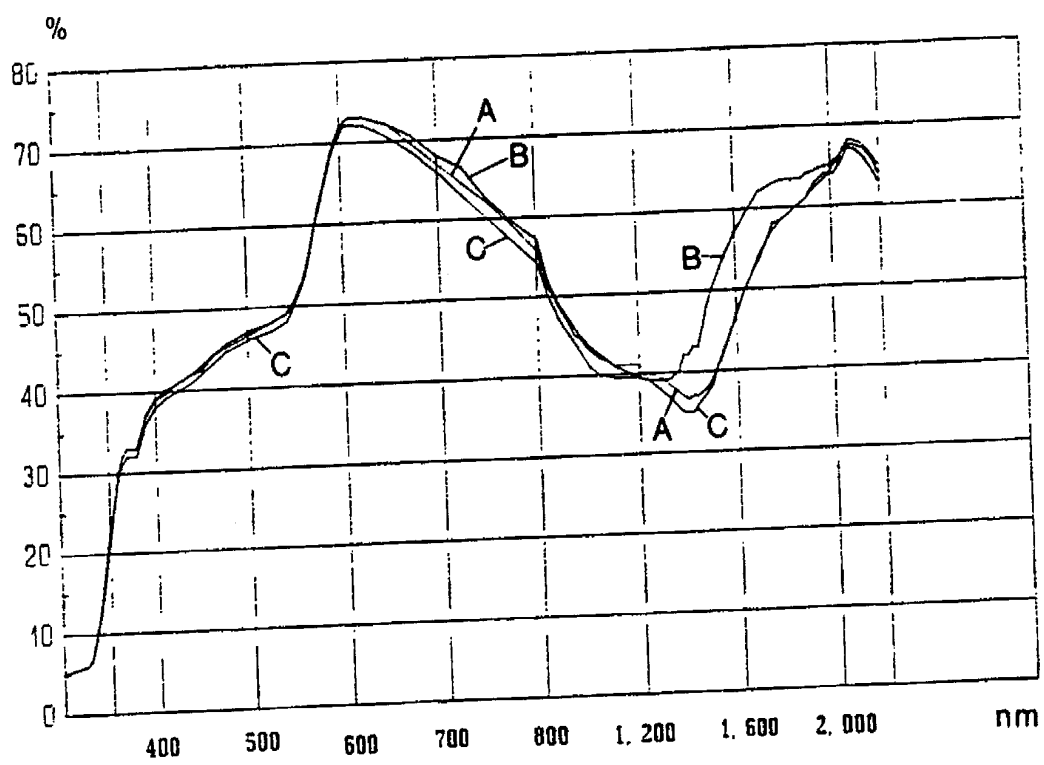
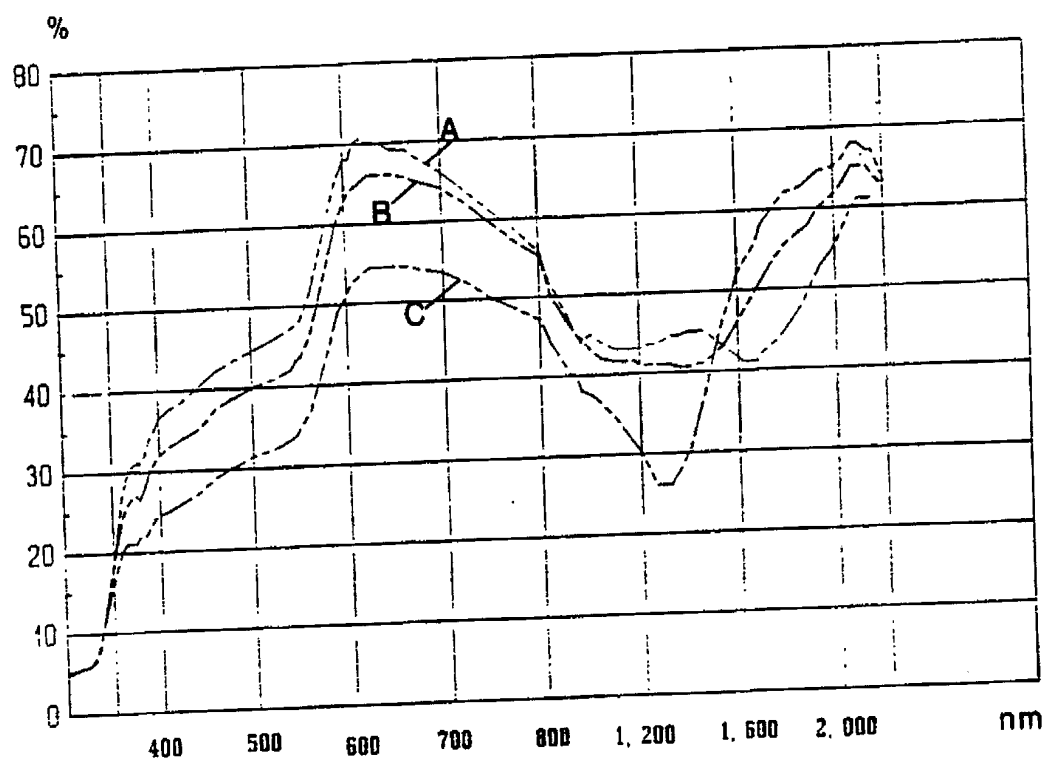


Fig.3





Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE

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

Numero de la demande  
nationale

BE 8800657  
BO 1026

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	CH-A- 445 036 (PITTSBURGH PLATE GLASS CO.) * Colonne 9, ligne 60 - colonne 11, ligne 64 *	7	C 03 C 17/10 C 23 C 18/40
A,D	US-A-4 255 214 (F.M. WORKENS)		
A	GB-A-2 126 608 (OCCIDENTAL CHEMICAL CORP.) * Revendications *	10	
A	PLATING, JOURNAL OF THE AMERICAN ELECTROPLATERS' SOCIETY, vol. 51, no. 11, novembre 1964, pages 1069-1074; W. GOLDIE: "Electroless copper deposition"	10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 03 C C 23 C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22-02-1990		BOURTRUCHE J. P. E.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant			

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

**BE 8800657  
BO 1026**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 08/03/90  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CH-A- 445036		BE-A- 648775	03-12-64
		DE-B- 1285693	
		FR-A- 1400705	
		GB-A- 1004744	
		NL-A- 6405384	07-12-64
		US-A- 3457138	22-07-69
-----			
US-A- 4255214	10-03-81	Aucun	
-----			
GB-A- 2126608	28-03-84	US-A- 4450191	22-05-84
		AU-B- 565098	03-09-87
		AU-A- 1809483	08-03-84
		CA-A- 1200952	25-02-86
		DE-A- 3329958	08-03-84
		FR-A- 2532663	09-03-84
		JP-A- 59064764	12-04-84
		NL-A- 8303069	02-04-84
-----			