



SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE

NUMERO DE PUBLICATION : 1014542A3

NUMERO DE DEPOT : 2001/0817

Classif. Internat. : C03C

Date de délivrance le : 02 Décembre 2003

Le Ministre de l'Economie,

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 14 Décembre 2001 à 13H05 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE:

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

représenté(e)(s) par : BOUVY Jacques, GLAVERBEL Centre R. & D. Départ. Propriété Industrielle, Rue de l'Aurore 2 - B 6040 Jumet.

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

INVENTEUR(S) : Van Den Neste Marc, Glaverbel-Centre R.& D., rue de l'Aurore 2, B-6040 Jumet (BE); Coster Dominique, Glaverbel Centre R.& D., rue de l'Aurore 2, B-6040 Jumet (BE); Delmotte Laurent, Glaverbel-Centre R.& D., rue de l'Aurore 2, B-6040 Jumet (BE)

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

Pour expédition certifiée conforme

BAILLEUX G.
Conseiller adjoint

Bruxelles, le 02 Décembre 2003
PAR DELEGATION SPECIALE :

BAILLEUX G.
Conseiller adjoint

Verre sodo-calcique coloré

La présente invention se rapporte à un verre sodo-calcique coloré.

Du verre sodo-calcique peut être clair ou coloré, par exemple vert, gris ou bleu en transmission.

5 L'expression "verre sodo-calcique" est utilisée ici dans le sens large et concerne tout verre qui est susceptible de contenir les constituants suivants principaux formateurs du verre (pourcentages en poids):

	SiO ₂	60 à 75 %
10	Na ₂ O	10 à 20 %
	CaO	0 à 16 %
	K ₂ O	0 à 10 %
	MgO	0 à 10 %
	Al ₂ O ₃	0 à 5 %
15	BaO	0 à 2 %
	BaO + CaO + MgO	10 à 20 %
	K ₂ O + Na ₂ O	10 à 20 %
	B ₂ O ₃	0 à 5 %

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

25 trempe thermique.

Il est en général nécessaire de rapporter les propriétés optiques à un illuminant standard. Dans la présente description, on utilise deux illuminants standards: l'illuminant C et l'illuminant A définis par la Commission Internationale de l'Eclairage (C.I.E.). L'illuminant C représente la lumière du

30 jour moyenne ayant une température de couleur de 6700 K. Cet illuminant est surtout utile pour évaluer les propriétés optiques des vitrages destinés au bâtiment. L'illuminant A représente le rayonnement d'un radiateur de Planck à une température d'environ 2856 K. Cet illuminant figure la lumière émise par

des phares de voiture et est surtout destiné à évaluer les propriétés optiques des vitrages destinés à l'automobile.

La Commission Internationale de l'Eclairage a également publié un document intitulé "Colorimétrie, Recommandations Officielles de la C.I.E." (mai 1970) qui décrit une théorie selon laquelle les coordonnées colorimétriques pour la lumière de chaque longueur d'onde du spectre visible sont définies de manière à pouvoir être représentées sur un diagramme ayant des axes orthogonaux x et y , appelé diagramme trichromatique C.I.E. 1931. Ce diagramme trichromatique montre le lieu représentatif de la lumière de chaque longueur d'onde (exprimée en nanomètres) du spectre visible. Ce lieu est appelé "spectrum locus" et la lumière dont les coordonnées se placent sur ce spectrum locus est dite posséder 100 % de pureté d'excitation pour la longueur d'onde appropriée. Le spectrum locus est fermé par une ligne appelée ligne des pourpres qui joint les points du spectrum locus dont les coordonnées correspondent aux longueurs d'onde 380 nm (violet) et 780 nm (rouge). La surface comprise entre le spectrum locus et la ligne des pourpres est celle disponible pour les coordonnées trichromatiques de toute lumière visible. Les coordonnées de la lumière émise par l'illuminant C par exemple, correspondent à $x = 0,3101$ et $y = 0,3162$. Ce point C est considéré comme représentant de la lumière blanche et de ce fait a une pureté d'excitation égale à zéro pour toute longueur d'onde. Des lignes peuvent être tirées depuis le point C vers le spectrum locus à toute longueur d'onde désirée et tout point situé sur ces lignes peut être défini non seulement par ses coordonnées x et y , mais aussi en fonction de la longueur d'onde correspondant à la ligne sur laquelle il se trouve et de sa distance depuis le point C rapportée à la longueur totale de la ligne de longueur d'onde. Dès lors, la teinte de la lumière transmise par une feuille de verre coloré peut être décrite par sa longueur d'onde dominante (λ_D) et sa pureté d'excitation (P) exprimée en pour-cent.

Les coordonnées C.I.E. de lumière transmise par une feuille de verre coloré dépendront non seulement de la composition du verre mais aussi de son épaisseur. Dans la présente description, ainsi que dans les revendications, toutes les valeurs de la pureté d'excitation P et de la longueur d'onde dominante λ_D de la lumière transmise sont calculées à partir des transmissions spécifiques internes spectrales (TSI_λ) d'une feuille de verre de 5 mm d'épaisseur avec l'illuminant C sous un angle d'observation solide de 2° . La transmission spécifique interne spectrale d'une feuille de verre est régie uniquement par l'absorption du verre et peut être exprimée par la loi de Beer-Lambert:

$TSI_{\lambda} = e^{-E A_{\lambda}}$ où A_{λ} est le coefficient d'absorption du verre (en cm^{-1}) à la longueur d'onde considérée et E l'épaisseur du verre (en cm). En première approximation, TSI_{λ} peut également être représenté par la formule

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

où I_1 est l'intensité de la lumière visible incidente à une première face de la feuille de verre, R_1 est l'intensité de la lumière visible réfléchie par cette face, I_3 est l'intensité de la lumière visible transmise à partir de la seconde face de la
10 feuille de verre et R_2 est l'intensité de la lumière visible réfléchie vers l'intérieur de la feuille par cette seconde face.

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

- la transmission lumineuse totale pour l'illuminant A (TLA), mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TLA4) sous un angle
15 d'observation solide de 2° . Cette transmission totale est le résultat de l'intégration entre les longueurs d'onde de 380 et 780 nm de l'expression: $\sum T_{\lambda} \cdot E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} / \sum E_{\lambda} \cdot S_{\lambda}$ dans laquelle T_{λ} est la transmission à la longueur d'onde λ , E_{λ} est la distribution spectrale de l'illuminant A et S_{λ} est la sensibilité de l'oeil
20 humain normal en fonction de la longueur d'onde λ .

- la transmission énergétique totale (TE), mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TE4). Cette transmission totale est le résultat de l'intégration entre les longueurs d'onde 300 et 2500 nm de l'expression: $\sum T_{\lambda} \cdot E_{\lambda} / \sum E_{\lambda}$. La distribution énergétique E_{λ} est la distribution énergétique spectrale
25 du soleil à 30° au dessus de l'horizon, avec une masse d'air égale à 2 et une inclinaison du vitrage de 60° par rapport à l'horizontale. Cette distribution, appelée "distribution de Moon", est définie dans la norme ISO 9050.

- la sélectivité (SE), mesurée par le rapport de la transmission lumineuse totale pour l'illuminant A et de la transmission
30 énergétique totale (TLA/TE).

- la transmission totale dans l'ultraviolet, mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TUV4). Cette transmission totale est le résultat de l'intégration entre 280 et 380 nm de l'expression: $\sum T_{\lambda} \cdot U_{\lambda} / \sum U_{\lambda}$ dans laquelle
35 U_{λ} est la distribution spectrale du rayonnement ultraviolet ayant traversé l'atmosphère, déterminée dans la norme DIN 67507.

- Le rapport Fe^{2+}/Fe total, parfois appelé rapport rédox, qui représente la valeur du rapport en poids d'atome de Fe^{2+} par rapport au poids total des atomes de fer présents dans le verre et qui s'obtient par la

formule:

$$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{total}} = [24.4495 \times \log (92/\tau_{1050})] / t_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

où τ_{1050} représente la transmission spécifique interne du verre de 5 mm à la longueur d'onde de 1050 nm. $t_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ représente la teneur totale en fer exprimée sous forme d'oxyde Fe_2O_3 et mesurée par fluorescence X.

Du verre coloré peut être utilisé dans des applications architecturales ainsi que comme vitrages de voitures de chemin de fer et véhicules automobiles. En application architecturale, des feuilles de verre de 4 à 6 mm d'épaisseur seront généralement utilisées alors que dans le domaine automobile des épaisseurs de 1 à 5 mm sont couramment employées, en particulier pour la réalisation de vitrages monolithiques et des épaisseurs comprises entre 1 et 3 mm dans le cas de vitrages feuilletés, notamment de pare-brise, deux feuilles de verre de cette épaisseur étant alors solidarisées au moyen d'un film intercalaire, généralement en polyvinyl butyral (PVB).

Un des objets de l'invention est de réaliser un verre sodocalcique à faible transmission lumineuse, de préférence de couleur bleu, permettant de limiter la décoloration inesthétique des objets placés à l'intérieur des volumes délimités par ce verre.

La demande de brevet européenne EP 0 101 36 20 A1 et la demande internationale PCT/EP01/06861 décrivent des verres hautement sélectifs comprenant du fer, avec un rapport rédox ($\text{Fe}^{2+}/\text{fer total}$) élevé, et respectivement du cobalt et/ou du chrome et/ou du vanadium. Toutefois, favoriser un rapport rédox élevé peut se faire au détriment d'autres propriétés optiques telles que la transmission totale dans l'ultraviolet qui est responsable de la décoloration d'objets placés à l'intérieur de volumes délimités par de tels verres.

L'invention propose des compositions verrières qui présentent l'ensemble des propriétés désirées et notamment celle de filtre du rayonnement solaire ultraviolet.

La présente invention procure un verre sodocalcique coloré qui comprend des constituants principaux formateurs du verre et des agents colorants qui comprennent :

- du fer en une quantité qui, exprimée en poids d'oxyde Fe_2O_3 par rapport au poids total de verre, est supérieure ou égale à 0,5 et inférieure ou égale à 1,0% (quantité de fer total),
- du fer ferreux en une quantité qui, exprimée en poids d'atomes de Fe^{2+} par rapport au poids total des atomes de fer présents dans le verre, est comprise entre 20 et 65% (rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe total}$),

- du cérium en une quantité qui, exprimée en poids de CeO_2 par rapport au poids total de verre est supérieure ou égale à 0,1%,

- du titane en une quantité qui, exprimée en poids de TiO_2 par rapport au poids total de verre est supérieure ou égale à 0% et inférieure à 0,2%,

et le verre présente:

- une transmission lumineuse, mesurée sous illuminant A et calculée pour une épaisseur de 4 mm (TLA4), qui est comprise entre 15 et 55%,

- une transmission totale dans l'ultraviolet, mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TUV4) inférieure ou égale à 30%,

- une longueur d'onde dominante en transmission (λ_D) inférieure ou égale à 491 nm.

On a trouvé qu'un tel verre permet de répondre aux considérations à la fois esthétiques et énergétiques souhaitées commercialement. En particulier dans le domaine des véhicules automobiles un verre coloré selon l'invention peut présenter une teinte bleue, ayant une longueur d'onde en transmission inférieure ou égale à 491 nm, appréciée des constructeurs automobiles, une faible transmission lumineuse et une faible transmission totale dans l'ultraviolet permettant de limiter la décoloration inesthétique des objets placés à l'intérieur des volumes délimités par ce verre.

La présence de cérium en une quantité qui, exprimée en poids de CeO_2 par rapport au poids total de verre est supérieure ou égale à 0,1%, associée aux critères de composition concernant le fer, permet de réaliser un verre dont la longueur d'onde en transmission, la transmission lumineuse et la transmission totale dans l'ultraviolet répondent aux actuels critères esthétiques et énergétiques notamment des constructeurs de véhicules automobiles.

Du fer est présent dans la plupart des verres existant sur le marché, en particulier dans les verres colorés. La présence de Fe^{3+} confère au verre une légère absorption de la lumière visible de faible longueur d'onde (410 et 440 nm) et une très forte bande d'absorption dans l'ultraviolet (bande d'absorption centrée sur 380 nm), tandis que la présence d'ions Fe^{2+} provoque une forte absorption dans l'infrarouge (bande d'absorption centrée sur 1050 nm). La présence de Fe^{3+} procure au verre une légère coloration jaune, généralement jugée peu agréable, tandis que les ions ferreux Fe^{2+} donnent une coloration bleu vert prononcée. Une forte concentration en Fe^{2+} dans le verre permet donc de diminuer la transmission énergétique TE et de procurer une coloration agréable. Toutefois, la présence de fer dans le bain de verre en fusion provoque une absorption du rayonnement infrarouge qui peut faire

obstacle à la diffusion de chaleur dans le four de fabrication du verre et donc rendre cette fabrication plus difficile. De plus quand la concentration en fer augmente, la transmission lumineuse du verre diminue.

Les propriétés énergétiques et optiques d'un verre, en particulier sa couleur, sa transmission lumineuse et sa transmission totale dans l'ultraviolet résultent d'une interaction complexe entre ses composants. Le comportement des composants du verre dépend de leur état rédox et donc de la présence d'autres composants qui peuvent influencer cet état rédox.

On a trouvé que le verre tel que défini dans les revendications permet de répondre aux critères esthétiques (couleur) et opto-énergétiques (transmission lumineuse et transmission totale dans l'ultraviolet) par un contrôle aisé de sa composition et particulièrement en termes de fer et de cérium.

De préférence, la quantité de fer total est inférieure ou égale à 0,90%, de préférence inférieure ou égale à 0,89%. Ceci permet de faciliter la transition de la fabrication du verre clair vers la fabrication de verre coloré.

De préférence, la quantité de fer total est d'au moins 0,7% ou encore d'au moins 0,75%. Ceci favorise non seulement l'obtention d'une couleur agréable à l'œil mais également l'obtention d'une faible transmission lumineuse ainsi que d'une faible transmission énergétique.

De préférence le verre selon l'invention comprend du fer ferreux en une quantité qui exprimée en poids d'atomes de Fe^{2+} par rapport au poids total des atomes de fer présents dans le verre, est comprise entre 20 et 65%, de préférence comprise entre 35 et 55%, avantageusement comprise entre 40 et 50%. Un tel rapport permet d'obtenir un verre associant une bonne sélectivité à une faible transmission dans l'ultraviolet.

De préférence, le verre selon la présente invention comprend du cérium en une quantité qui exprimée en poids de CeO_2 par rapport au poids total de verre est supérieure à 0,15%, de préférence supérieure à 0,25% afin de limiter au maximum la décoloration inesthétique des objets placés à l'intérieur des volumes délimités par le verre selon l'invention sous l'effet du rayonnement solaire ultraviolet. De préférence, le verre selon l'invention comprend du cérium en une quantité qui exprimée en poids de CeO_2 par rapport au poids total de verre est inférieure à 1,0%, de préférence inférieure ou égale à 0,5%. En effet, le cérium présent en trop grosse quantité peut entraîner un déplacement de la longueur d'onde dominante vers le vert et le jaune, ce qui va à l'encontre de la teinte préférée.

La présente invention associe avantageusement un rapport rédox élevé à une quantité de cérium permettant d'obtenir les propriétés désirées sans pour autant nuire à l'aspect esthétique du verre.

De préférence le verre coloré selon l'invention contient une
5 quantité de titane, exprimée en poids de TiO_2 par rapport au poids total de verre, supérieure ou égale à 0% et inférieure à 0,2%, de préférence inférieure à 0,15%, même inférieure à 0,10%. En effet, une quantité élevée de TiO_2 risque de conférer une coloration jaune qui n'est pas souhaitée. Dans certains cas du TiO_2 ne sera contenu dans le verre que suite à la présence d'impuretés, sans
10 ajout délibéré.

Pour réaliser un verre dont la couleur est souhaitable commercialement car jugée agréable à l'œil, le verre selon l'invention peut, en plus de ceux que nous avons déjà mentionné, comprendre un ou plusieurs des agents colorants suivants:

- 15 • cobalt

La présence du cobalt a tendance à conférer au verre une coloration bleu intense. De préférence le verre selon l'invention comprend du cobalt en une quantité qui exprimée en poids de Co par rapport au poids total de verre est supérieure à 75 ppm, même supérieure à 100 ppm. De préférence
20 la quantité de cobalt est inférieure ou égale à 350 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 250 ppm. En effet, une quantité trop élevée de cobalt peut nuire à la sélectivité du verre,

Dans une forme préférée, le verre selon l'invention comprend les constituants principaux formateurs du verre et des agents colorants
25 comprenant essentiellement du Fe, Ce et du Co selon au moins l'une des gammes susmentionnées. A cette composition peut éventuellement s'ajouter du Ti.

Dans une autre forme préférée, le verre selon l'invention comprend les constituants principaux formateurs du verre et des agents colorants
30 constitués par du Fe, Ce et du Co selon au moins l'une des gammes susmentionnées. A cette composition peut éventuellement s'ajouter du Ti.

- chrome

La présence de Cr^{III} a tendance à conférer au verre une coloration vert clair tandis que la présence de Cr^{VI} provoque une bande d'absorption très
35 intense à 365 nm et une coloration jaune du verre. De préférence, le verre comprend du chrome en une quantité qui, exprimée en poids de Cr_2O_3 par rapport au poids total de verre, est d'au moins 5 parts par million (ppm). Dans certains cas, le verre peut comprendre du chrome en une quantité qui est

supérieure ou égale à 50 ppm, même supérieure ou égale à 100 ppm. De préférence la quantité de chrome est inférieure à 1000 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 500 ppm.

5 Dans une forme préférée, le verre selon l'invention comprend les constituants principaux formateurs du verre et des agents colorants comprenant essentiellement du Fe, Ce, Co et du Cr selon au moins l'une des gammes susmentionnées. A cette composition peut éventuellement s'ajouter du Ti.

10 Dans une autre forme préférée, le verre selon l'invention comprend les constituants principaux formateurs du verre et des agents colorants constitués par du Fe, Ce, Co et du Cr selon au moins l'une des gammes susmentionnées. A cette composition peut éventuellement s'ajouter du Ti.

- vanadium

15 La présence de vanadium tend à conférer au verre une teinte verte. De préférence, le verre selon l'invention comprend du vanadium en une quantité qui exprimée en poids de V_2O_5 par rapport au poids total de verre est inférieure à 1000 ppm, avantageusement inférieure à 500 ppm. Dans certains cas, du V_2O_5 ne sera contenu dans le verre que suite à la présence d'impuretés sans ajout délibéré.

20 La transmission lumineuse TLA4 du verre coloré selon l'invention est comprise entre 15% et 55%, de préférence comprise entre 20 et 45%, avantageusement comprise entre 25 et 35%. Ceci rend ce verre bien adapté à une utilisation, par exemple, en tant que vitrage de véhicules automobiles, notamment comme vitrage latéral, comme lunette arrière, comme pavillon ou encore comme toit ouvrant.

25 La transmission totale dans l'ultraviolet (TUV4) du verre coloré selon l'invention est de préférence inférieure ou égale à 30%, mais peut être inférieure ou égale à 25%, avantageusement inférieure ou égale à 20%. De telles valeurs de TUV4 permettent d'éviter la décoloration inesthétique des objets situés dans des volumes délimités par un tel verre et soumis au rayonnement solaire ultraviolet.

30 Il est souhaitable que le verre coloré selon l'invention présente une transmission énergétique TE4 inférieure à 45%, de préférence inférieure à 35%, avantageusement inférieure à 25%. Une faible transmission énergétique permet de limiter, en période d'ensoleillement, l'échauffement du volume intérieur délimité par le verre selon l'invention, tel qu'un bâtiment ou un véhicule automobile.

De préférence le verre selon l'invention présente une sélectivité supérieure à 1,0 de préférence supérieure à 1,1. Une sélectivité élevée est avantageuse tant pour les applications automobiles qu'architecturales car elle permet de limiter l'échauffement lié au rayonnement solaire et donc d'accroître le confort thermique des occupants du véhicule ou du bâtiment tout en procurant un éclairage naturel élevé et une visibilité au travers du vitrage.

En ce qui concerne la couleur du verre selon l'invention, il est souhaitable que sa longueur d'onde dominante en transmission λ_D soit inférieure ou égale à 489 nm. Ceci correspond à un verre dont la couleur en transmission est généralement qualifiée de bleue, qui apparaît agréable à l'oeil humain et qui est très appréciée commercialement, notamment pour des vitrages de véhicules automobiles. Il est avantageux que le verre présente une λ_D inférieure ou égale à 487 nm.

De préférence, la pureté d'excitation en transmission du verre selon l'invention est supérieure à 10%, de préférence supérieure à 15%. Ceci correspond à une teinte marquée, souhaitée commercialement. Dans certains cas, la pureté d'excitation en transmission peut même être supérieure à 25%.

Dans certains cas, le verre selon l'invention peut contenir moins de 200 parts par million (ppm), de préférence moins de 100 ppm de nickel, exprimée en poids de NiO par rapport au poids total de verre. La présence de nickel peut nuire à la sélectivité du verre qui le contient car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine de l'infrarouge ce qui conduit à une valeur de transmission énergétique importante. De plus, il procure une coloration jaune au verre. En outre la présence de nickel peut provoquer des difficultés de fabrication du verre (formation de sulfures, inclusions de nickel dans le verre).

De préférence, le verre selon l'invention contient moins de 1500 parts par million, de préférence moins de 500 parts par million, de manganèse exprimé en poids de MnO_2 par rapport au poids total de verre. Le manganèse sous forme MnO_2 présente un caractère oxydant qui peut modifier l'état redox du fer et induire une nuance verte.

De préférence, le verre selon l'invention contient plus de 2% en poids d'oxyde magnésium MgO par rapport au poids total de verre. La présence de magnésium est favorable à la fusion des constituants lors de l'élaboration du verre.

Avantageusement, le verre selon l'invention contient moins de 30 parts par million de sélénium, de préférence moins de 20 parts par million en poids de Se par rapport au poids total de verre. La présence de sélénium comme agent colorant peut favoriser une faible transmission lumineuse mais

présent en trop grosse quantité il peut conférer au verre une coloration rose ou rouge qui n'est pas souhaitée.

Selon une forme préférée de l'invention, les agents colorants sont présents en une quantité correspondant aux proportions suivantes (exprimées en pourcentage en poids total de verre sous la forme indiquée):

5	Fe_2O_3	0,7-0,9%
	CeO_2	0,1-0,5%
	Co	130-160 ppm
	Cr_2O_3	200-400 ppm
10	Se	0-10 ppm

Selon un mode préféré, le verre selon l'invention comprend les constituants principaux formateurs du verre et des agents colorants comprenant essentiellement du Fe, Ce, Co, Cr et du Se selon au moins l'une des gammes susmentionnées. A cette composition peut éventuellement s'ajouter du Ti.

Selon un autre mode préféré, le verre selon l'invention comprend les constituants principaux formateurs du verre et des agents colorants constitués par du Fe, Ce, Co, Cr et du Se selon au moins l'une des gammes susmentionnées. A cette composition peut éventuellement s'ajouter du Ti.

Il est souhaitable que le verre ne contienne pas de composés fluorés ou du moins que ceux-ci ne représentent pas plus de 0,2% en poids de F par rapport au poids du verre. En effet, ces composés entraînent des rejets de four nuisibles à l'environnement et sont de plus corrosifs pour les matériaux réfractaires qui tapissent l'intérieur du four de fabrication.

Le verre coloré selon l'invention forme de préférence un vitrage pour véhicule automobile. Il peut par exemple être avantageusement utilisé en tant que vitrage latéral, en tant que lunette arrière de véhicule, en tant que pavillon ou en tant que toit ouvrant.

Le verre selon l'invention peut être revêtu d'une couche. Par exemple il peut s'agir d'une couche d'oxydes métalliques réduisant son échauffement par le rayonnement solaire et par conséquent celui de l'habitacle d'un véhicule utilisant un tel verre comme vitrage.

Les verres selon la présente invention peuvent être fabriqués par des procédés traditionnels. En tant que matières premières, on peut utiliser des matières naturelles, du verre recyclé, des scories ou une combinaison de ces matières. Les constituants du verre ne sont pas nécessairement ajoutés dans la forme indiquée, mais cette manière de donner les quantités des composants,

en équivalents dans les formes indiquées, répond à la pratique courante. En pratique, le fer est généralement ajouté sous forme de potée, le cobalt sous forme de sulfate hydraté, tel que $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le chrome sous forme de bichromate tel que $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Le cérium est souvent introduit
 5 sous forme d'oxyde ou de carbonate, le vanadium, sous forme d'oxyde de vanadium ou de vanadate de sodium. Le sélénium, lorsqu'il est présent, peut être introduit sous forme élémentaire ou sous forme de sélénite tel que Na_2SeO_3 ou ZnSeO_3 .

D'autres composants sont parfois présents à cause d'impuretés
 10 dans les matières premières utilisées pour fabriquer le verre selon l'invention que ce soit dans les matières naturelles, dans le verre recyclé ou dans les scories, de plus en plus utilisées, mais lorsque ces impuretés ne confèrent pas au verre des propriétés se situant hors des limites définies ci-dessus, ces verres sont considérés comme conformes à la présente invention.

15 La présente invention sera illustrée par les exemples suivants:

Exemples 1 à 141

Le tableau I donne à titre indicatif et non limitatif la composition de base du verre. Il est bien entendu qu'un verre possédant les mêmes propriétés optiques et énergétiques peut être obtenu avec une composition de
 20 base ayant des quantités d'oxydes comprises dans les gammes de pourcentages en poids données au début de la présente description.

Les verres selon les exemples contiennent moins de 100 parts par million (ppm) de NiO , moins de 500 ppm MnO_2 , et à moins qu'il n'en soit spécifié autrement moins de 3 ppm de Se, moins de 0,1% de TiO_2 et plus de
 25 2% de MgO .

Tableau I

ANALYSE verre de base	
SiO_2	71,5 à 71,9%
Al_2O_3	0,8%
CaO	8,8%
MgO	4,2%
Na_2O	14,1%
K_2O	0,1%
SO_3	0,05 à 0,45%

Le tableau suivant donne les concentrations des composants, les propriétés optiques et énergétiques de verres selon l'invention. Les

concentrations sont déterminées par fluorescence X du verre et converties en l'espèce moléculaire indiquée.

Tableau II

Ex .	Fe ₂ O ₃ (%)	Fe ²⁺ /Fe tot (%)	CeO ₂ (%)	Co (ppm)	Cr ₂ O ₃ (%)	Se (ppm)	TLA4 (%)	TUV4 (%)	λ _D (nm)	TE4 (%)	P (%)	SE
1	0,875	32,73	0,29	150	351		32,9	12,6	483,3	25,9	30,2	1,27
2	0,873	35,42	0,49	146	352		33,0	11,8	483,4	24,9	30,2	1,32
3	0,893	41,52	0,10	152	352		31,4	15,8	482,9	22,4	33,3	1,40
4	0,874	33,58	0,49	147	354		32,8	11,2	483,5	25,5	29,8	1,29
5	0,871	33,28	0,39	145	355		32,7	11,7	483,6	25,7	29,7	1,27
6	0,870	32,72	0,49	147	362		32,7	11,1	483,6	25,8	29,6	1,27
7	0,848	24,12	0,97	142	359		34,9	8,3	484,4	31,4	25,3	1,11
8	0,890	39,35	0,10	152	343		31,7	16,0	482,8	23,1	33,0	1,37
9	0,867	35,19	0,48	146	352		32,4	11,7	483,4	24,8	30,5	1,31
10	0,873	39,08	0,29	141	347		32,4	13,8	483,3	23,5	31,3	1,38
11	0,850	25,65	0,97	138	363		35,2	8,3	484,8	30,5	24,8	1,15
12	0,854	48,24	0,29	143	298		29,6	14,3	482,4	20,4	35,8	1,45
13	0,854	46,99	0,285	148	308		31,8	14,1	483,2	21,5	32,9	1,48
14	0,861	47,85	0,28	168	310		29,7	14,4	482,5	20,6	35,4	1,44
15	0,898	49,89	0,30	148	354		29,9	12,9	483,4	19,6	33,8	1,53
16	0,900	50,25	0,30	155	362		29,3	13,4	482,5	19,3	36,1	1,52
17	0,882	45,50	0,30	149	322		29,3	13,3	482,0	20,6	36,1	1,42
18	0,908	48,94	0,32	151	329		28,6	13,1	482,5	19,1	36,5	1,50
19	0,906	49,05	0,30	160	333		27,5	12,9	482,1	18,7	37,8	1,47
20	0,906	48,24	0,30	164	333		28,5	12,7	482,5	19,3	36,3	1,48
21	0,864	30,81	0,68	145	313		33,8	10,1	483,2	27,4	29,1	1,23
22	0,852	24,58	0,89	144	310		34,9	8,6	483,6	31,3	26,6	1,15
23	0,850	23,97	0,97	141	316		35,3	8,3	483,8	31,9	25,8	1,11
24	0,847	43,34	0,30	139	341		30,5	14,2	482,3	22,2	34,9	1,37
25	0,800	44,00	0,30	140	400		30,3	15,4	482,6	22,6	34,6	1,34
26	0,750	45,00	0,30	145	450		29,5	16,8	482,7	22,7	35,3	1,30
27	0,700	45,00	0,50	145	500		29,7	15,6	483,0	23,9	34,7	1,24
28	0,650	47,00	0,50	150	500		28,9	16,9	482,5	23,5	36,5	1,22
29	0,700	45,00	0,40	155	400		28,8	16,7	481,6	23,7	38,0	1,22
30	0,600	45,00	0,70	160	380		29,5	15,4	480,8	26,4	39,4	1,12

Ex .	Fe ₂ O ₃ (%)	Fe ²⁺ /Fe tot (%)	CeO ₂ (%)	Co (ppm)	Cr ₂ O ₃ (%)	Se (ppm)	TLA4 (%)	TUV4 (%)	λ _D (nm)	TE4 (%)	P (%)	SE
31	0,550	45,00	0,70	155	550		29,8	16,9	482,4	27,0	36,2	1,10
32	0,700	45,00	0,50	150	450		29,3	15,6	482,3	23,8	36,3	1,23
33	0,500	50,00	0,90	155	590		28,2	15,8	482,6	25,0	37,6	1,13
34	0,600	40,00	0,90	150	50		35,7	12,2	478,0	32,4	38,7	1,10
35	0,850	40,00	0,90	140	50		33,4	6,3	479,6	26,4	36,3	1,26
36	0,600	50,00	0,90	150	0		32,1	12,1	478,0	26,1	43,0	1,23
37	0,850	40,00	0,90	140	0		33,8	6,1	479,1	26,7	37,0	1,26
38	0,875	50,00	0,90	100	50		36,1	5,4	481,7	21,8	32,1	1,66
39	0,850	55,00	0,90	70	50		39,8	5,7	483,1	21,1	28,3	1,88
40	0,875	60,00	0,90	50	300		39,0	5,5	487,7	17,0	23,2	2,29
41	0,850	50,00	0,90	30	0		49,2	5,3	485,5	27,2	19,6	1,81
42	0,847	40,00	0,30	139	340		31,8	14,2	482,3	24,4	33,7	1,30
43	0,850	44,00	0,30	140	500		28,8	14,5	483,9	20,8	33,2	1,39
44	0,850	45,00	0,30	150	200		29,9	13,8	483,9	21,5	33,2	1,39
45	0,850	45,00	0,30	170	100		28,9	13,6	479,3	21,5	44,3	1,34
46	0,850	40,00	0,30	190	50		29,5	13,5	478,3	24,5	46,9	1,20
47	0,850	45,00	0,30	200	0		27,0	13,4	478,0	21,2	51,2	1,28
48	0,850	45,00	0,30	250	380		19,6	14,2	480,1	17,5	54,9	1,12
49	0,600	25,00	0,95	350	20		24,9	11,4	475,4	36,8	69,9	0,68
50	0,875	45,00	0,90	76	600		32,4	6,9	489,8	21,3	19,8	1,52
51	0,850	50,00	0,11	105	600		29,0	17,0	486,2	17,1	28,4	1,69
52	0,850	50,00	0,90	120	500		27,8	7,3	485,1	17,9	30,3	1,55
53	0,700	55,00	0,90	160	0		28,6	9,7	478,6	20,3	46,2	1,41
53	0,850	30,00	0,90	165	500		31,6	7,2	483,5	29,7	31,1	1,07
54	0,850	45,00	0,90	180	380		25,3	7,0	481,9	20,1	40,8	1,26
55	1,000	40,00	0,30	139	340		29,3	10,6	482,9	20,4	33,4	1,44
56	0,950	44,00	0,30	140	500		27,2	12,1	484,3	18,1	39,1	1,50
57	0,970	45,00	0,30	150	200		28,0	11,0	481,1	18,4	39,1	1,52
58	1,000	45,00	0,30	170	100		17,6	10,1	479,9	17,6	44,0	1,51
59	1,000	40,00	0,30	190	50		27,1	10,0	479,0	20,5	46,6	1,32
60	0,970	45,00	0,30	200	0		25,1	10,6	478,5	18,0	50,9	1,39
61	0,850	45,00	0,10	160	380		27,8	16,6	481,9	16,6	39,2	1,39
62	0,850	45,00	0,10	140	550		28,2	17,0	484,2	20,0	33,4	1,44
63	0,850	45,00	0,95	140	700		26,3	7,1	486,5	19,5	29,5	1,35

Ex .	Fe ₂ O ₃ (%)	Fe ²⁺ /Fe tot (%)	CeO ₂ (%)	Co (ppm)	Cr ₂ O ₃ (%)	Se (ppm)	TLA4 (%)	TUV4 (%)	λ _D (nm)	TE4 (%)	P (%)	SE
64	0,900	40,00	0,95	140	800		26,7	6,1	488,2	20,9	26,5	1,28
65	0,875	45,00	0,90	150	950		23,1	7,7	488,8	23,1	17,0	1,35
66	0,900	40,00	0,50	237	600		20,0	11,1	482,1	18,7	47,2	1,07
67	0,700	35,00	0,90	5	30		50,0	9,7	485,3	37,8	10,7	1,32
68	0,700	30,00	0,20	34	30		50,0	18,1	481,1	39,7	15,8	1,26
69	0,510	55,00	0,10	165	500		28,0	24,9	481,6	21,6	42,7	1,29
70	0,850	45,00	0,90	280	380		16,4	7,0	479,9	17,1	58,9	0,96
71	0,970	45,00	0,90	200	600		19,9	4,7	483,6	15,1	41,3	1,32
72	0,990	45,00	0,90	220	600		17,8	4,2	483,1	13,9	44,9	1,27
73	0,850	30,00	0,20	48	455		42,9	15,6	490,9	32,8	12,9	1,31
74	0,850	20,00	0,90	200	380		33,4	6,94	481,0	35,8	35,4	0,93
75	0,850	25,00	0,20	180	380		33,8	15,4	481,1	32,6	35,4	1,04
76	0,850	20,00	0,30	180	380		35,6	14,1	481,1	35,9	33,3	0,99
77	0,850	50,00	0,20	140	300		28,1	15,3	481,9	17,9	38,2	1,57
78	0,850	50,00	0,40	150	380		26,5	15,3	482,4	17,3	38,5	1,53
79	0,820	30,00	0,40	100	380		39,2	13,7	482,4	32,7	38,5	1,20
80	0,800	33,00	0,40	80	200		41,6	13,8	482,4	32,9	38,5	1,27
81	0,750	35,00	0,40	50	180		44,4	14,9	482,4	33,9	38,5	1,31
82	0,850	32,00	0,20	40	150		45,3	14,9	482,4	33,5	38,5	1,35
83	0,650	40,00	0,20	20	50		48,0	19,4	482,4	34,7	38,5	1,38
84	0,800	32,00	0,40	15	20		49,2	13,4	482,4	36,5	38,5	1,35
85	0,847	43,34	0,30	139	341		30,5	14,2	482,3	22,2	34,9	1,37
86	0,850	44,00	0,30	140	340	10	27,8	14,1	482,8	20,3	28,3	1,37
87	0,900	45,00	0,30	145	450	30	20,3	13,2	487,6	14,8	14,4	1,38
88	0,850	45,00	0,50	175	500	30	15,3	12,4	485,0	14,0	18,9	1,09
89	1,000	50,00	0,50	190	500		15,0	9,0	482,4	9,8	44,1	1,53
90	1,000	50,00	0,40	156	400	30	15,1	9,7	485,8	8,5	18,4	1,77
91	0,850	45,00	0,70	145	300	20	24,2	9,3	483,2	18,6	22,2	1,30
92	0,900	45,00	0,50	130	0	20	28,6	9,7	479,6	19,8	23,8	1,44
93	0,890	40,00	0,70	100	0	30	33,6	7,3	483,3	24,1	8,8	1,39
94	0,880	50,00	0,90	120	35	25	27,0	5,4	481,6	17,2	18,7	1,57
95	0,900	40,00	0,90	130	0	28	28,4	4,9	479,9	22,4	15,4	1,27
96	0,847	43,34	0,30	139	341		30,5	14,2	482,3	22,2	34,9	1,37
97	0,850	44,00	0,30	140	340	4	29,1	14,1	482,4	21,1	32,5	1,38

Ex .	Fe ₂ O ₃ (%)	Fe ²⁺ /Fe tot (%)	CeO ₂ (%)	Co (ppm)	Cr ₂ O ₃ (%)	Se (ppm)	TLA4 (%)	TUV4 (%)	λ _D (nm)	TE4 (%)	P (%)	SE
98	0,900	45,00	0,20	145	450	7	25,6	14,4	483,8	17,7	30,5	1,44
99	0,850	45,00	0,50	163	500	15	20,8	12,3	484,0	16,8	27,0	1,24
100	1,000	50,00	0,50	180	400	3	16,9	8,7	482,1	10,6	41,4	1,59
101	1,000	50,00	0,40	156	400	6	20,5	9,7	483,2	11,7	35,0	1,75
102	0,850	45,00	0,70	145	300	14	25,6	9,3	482,7	19,4	26,4	1,32
103	0,900	45,00	0,50	130	0	13	30,2	9,7	479,6	20,7	28,7	1,46
104	0,890	40,00	0,90	100	0	15	36,8	4,9	481,7	26,2	18,7	1,40
105	0,880	50,00	0,80	100	550	11	29,7	7,6	489,8	17,2	18,7	1,72
106	0,900	40,00	0,30	130	500	15	27,9	13,2	486,9	20,7	19,5	1,35
107	0,900	40,00	0,30	130	450	15	28,3	13,1	486,1	21,0	20,1	1,35
108	0,900	40,00	0,30	130	400	15	28,7	13,0	485,3	21,3	20,7	1,35
109	0,900	42,00	0,30	130	350	15	28,3	12,9	484,4	20,2	22,0	1,40
110	0,950	45,00	0,40	130	500		27,6	10,9	484,8	17,9	31,4	1,55
111	0,850	44,00	0,40	110	500		31,4	13,3	485,3	21,7	27,6	1,45
112	0,850	50,00	0,40	120	450		28,6	13,2	484,2	17,8	32,2	1,60
113	0,800	50,00	0,30	100	500		30,8	15,7	485,3	19,3	28,3	1,59
114	0,825	40,00	0,80	100	550		33,6	9,1	487,1	25,4	22,9	1,32
115	0,800	45,00	1,00	160	300		28,5	6,8	481,6	22,6	38,1	1,26
116	0,850	45,00	1,00	140	380		28,8	5,8	483,2	21,4	33,4	1,35
117	0,850	45,00	1,00	125	370		30,2	5,8	483,7	21,9	30,8	1,38
118	0,850	45,00	0,95	115	400		30,9	6,4	484,4	22,0	28,8	1,41
119	0,855	25,00	0,95	110	450		38,7	6,4	486,1	34,8	20,1	1,11
120	0,875	45,00	0,50	115	450		30,5	11,4	484,7	20,6	29,2	1,48
121	0,950	50,00	0,40	105	490		28,0	10,9	485,7	15,4	28,9	1,82
122	0,850	59,00	0,40	120	500		24,6	13,3	484,5	11,6	34,8	2,12
123	0,700	64,00	0,40	80	400		29,5	16,6	484,4	14,1	30,9	2,09
124	0,850	65,00	0,50	75	400		27,0	11,9	485,4	9,7	30,0	2,78
125	0,850	60,00	0,40	80	380		28,8	13,1	485,0	12,9	29,6	2,24
126	0,850	42,00	0,30	120	500		31,4	14,5	484,8	22,7	28,9	1,39
127	0,850	43,00	0,30	130	600		29,3	14,7	485,4	21,1	29,8	1,39
128	0,855	40,00	0,30	140	650		29,1	14,7	485,6	22,4	29,9	1,30
129	0,825	45,00	0,30	115	500		31,1	15,1	484,8	21,5	29,1	1,44
130	0,800	45,00	0,30	105	490		32,4	15,6	485,1	22,5	27,5	1,44
131	0,850	45,00	1,00	100	0		35,4	4,9	480,4	35,4	31,2	1,43

Ex .	Fe ₂ O ₃ (%)	Fe ²⁺ /Fe tot (%)	CeO ₂ (%)	Co (ppm)	Cr ₂ O ₃ (%)	Se (ppm)	TLA4 (%)	TUV4 (%)	λ _D (nm)	TE4 (%)	P (%)	SE
132	0,830	45,00	1,35	120	300		31,3	1,9	483,4	23,3	30,0	1,34
133	0,810	47,00	0,10	105	460		31,9	17,7	484,5	21,0	29,1	1,52
134	0,845	35,00	0,80	115	200		36,6	7,9	481,9	29,7	28,2	1,23
135	0,800	40,00	0,90	105	100		37,0	7,5	480,9	28,5	29,3	1,30
136	0,850	45,00	0,30	185	850		21,7	15,2	485,4	16,7	37,1	1,29
137	0,850	46,00	0,30	180	800		22,1	15,1	485,1	16,5	37,2	1,34
138	0,850	45,00	0,80	175	750		22,9	9,0	485,3	18,0	35,4	1,27
139	0,875	47,00	0,10	175	750		22,3	16,9	484,8	15,5	37,8	1,44
140	0,845	35,00	0,80	200	700		25,1	9,0	484,0	24,2	36,9	1,04
141	0,856	40,00	0,30	187	750		24,0	12,5	484,7	20,5	36,4	1,16

REVENDICATIONS

1. Verre sodo-calcique coloré qui comprend les constituants principaux formateurs du verre et des agents colorants qui comprennent:
 - du fer en une quantité qui, exprimée en poids d'oxyde Fe_2O_3 par rapport au poids total de verre, est supérieure ou égale à 0,5 et inférieure ou égale à 1,0% (quantité de fer total),
 - du fer ferreux en une quantité qui, exprimée en poids d'atomes de Fe^{2+} par rapport au poids total des atomes de fer présents dans le verre, est comprise entre 20 et 65% (rapport Fe^{2+}/Fe total),
 - du cérium en une quantité qui, exprimée en poids de CeO_2 par rapport au poids total de verre est supérieure ou égale à 0,1%,
 - du titane en une quantité qui, exprimée en poids de TiO_2 par rapport au poids total de verre est supérieure ou égale à 0% et inférieure à 0,2%,et le verre présente :
 - une transmission lumineuse, mesurée sous illuminant A et calculée pour une épaisseur de 4 mm (TLA4), qui est comprise entre 15 et 55%,
 - une transmission totale dans l'ultraviolet, mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TUV4) inférieure ou égale à 30%,
 - une longueur d'onde dominante en transmission (λ_D) inférieure ou égale à 491 nm.
2. Verre sodo-calcique coloré selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de fer total est inférieure ou égale à 0,90%.
3. Verre sodo-calcique coloré selon la revendication 2, caractérisé en ce que la quantité de fer totale est inférieure ou égale à 0,89%.
4. Verre sodo-calcique coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de fer total est d'au moins 0,7%.
5. Verre sodo-calcique coloré selon la revendication 4 caractérisé en ce que la quantité de fer total est d'au moins 0,75%.
6. Verre sodo-calcique coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les agents colorants comprennent du cérium en une quantité qui exprimée en poids de CeO_2 par rapport au poids total de verre est supérieure à 0,15%, de préférence supérieure à 0,25%.

- 5 7. Verre sodocalcique coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les agents colorants comprennent du cérium en une quantité qui exprimée en poids de CeO_2 par rapport au poids total de verre est inférieure à 1,0%, de préférence inférieure ou égale à 0,5%.
8. Verre sodocalcique coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les agents colorants comprennent du titane en une quantité qui exprimée en poids de TiO_2 par rapport au poids total de verre est inférieure à 0,15%.
- 10 9. Verre sodocalcique coloré selon la revendication 8 caractérisé en ce que la quantité de titane est inférieure à 0,10%.
10. Verre sodocalcique coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les agents colorants comprennent du cobalt en une quantité qui exprimée en poids de Co par rapport au poids total de verre est supérieure à 75 ppm.
- 15 11. Verre sodocalcique coloré selon la revendication 10 caractérisé en ce que la quantité de cobalt est supérieure à 100 ppm.
12. Verre sodocalcique coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les agents colorants comprennent du cobalt en une quantité qui exprimée en poids de Co par rapport au poids total de verre est inférieure ou égale à 350 ppm.
- 20 13. Verre sodocalcique coloré selon la revendication 12 caractérisé en ce que la quantité de cobalt est inférieure ou égale à 250 ppm.
14. Verre sodocalcique coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les agents colorants comprennent du chrome en une quantité qui, exprimée en poids de Cr_2O_3 par rapport au poids total de verre est d'au moins 5 parts par million.
- 25 15. Verre sodocalcique coloré selon la revendication 14 caractérisé en ce que la quantité de chrome est supérieure ou égale à 50 ppm, de préférence supérieure ou égale à 100 ppm.
- 30 16. Verre sodocalcique coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les agents colorants comprennent du chrome en une quantité qui exprimée en poids de Cr_2O_3 par rapport au poids total de verre est inférieure à 1000 ppm, de préférence inférieure ou égale à 500 ppm.
- 35 17. Verre sodocalcique coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les agents colorants comprennent du vanadium en une quantité qui exprimée en poids de V_2O_5 par rapport

au poids total de verre est inférieure à 1000 ppm, de préférence inférieure à 500 ppm.

- 5 18. Verre sodo-calcique coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les agents colorants comprennent du sélénium en une quantité qui exprimée en poids de Se par rapport au poids total de verre est inférieure à 30 ppm.
19. Verre sodo-calcique coloré selon la revendication 18 caractérisé en ce que la quantité de sélénium est inférieure à 20 ppm.
- 10 20. Verre sodo-calcique coloré selon l'une des revendications 10 à 13 qui comprend les constituants principaux formateurs du verre et des agents colorants comprenant essentiellement du fer, du cérium, du titane et du cobalt.
- 15 21. Verre sodo-calcique coloré selon l'une des revendications 10 à 13 qui comprend les constituants principaux formateurs du verre et des agents colorants constitués par du fer, du cérium, du titane et du cobalt.
22. Verre sodo-calcique coloré selon l'une des revendications 14 à 16 qui comprend les constituants principaux formateurs du verre et des agents colorants comprenant essentiellement du fer, du cérium, du titane, du cobalt et du chrome.
- 20 23. Verre sodo-calcique coloré selon l'une des revendications 14 à 16 qui comprend les constituants principaux formateurs du verre et des agents colorants constitués par du fer, du cérium, du titane, du cobalt et du chrome.
- 25 24. Verre sodo-calcique coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les agents colorants comprennent du fer ferreux en une quantité qui, exprimée en poids d'atomes de Fe^{2+} par rapport au poids total des atomes de fer présents dans le verre, est comprise entre 35 et 55%, de préférence entre 40 et 50%.
- 30 25. Verre sodo-calcique coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente une transmission énergétique mesurée selon la distribution Moon et calculée pour une épaisseur de 4 mm (TE4) inférieure à 45%.
- 35 26. Verre sodo-calcique coloré selon la revendication 25 caractérisé en ce qu'il présente une TE4 inférieure à 35%, de préférence inférieure à 25%.
27. Verre sodo-calcique coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que sa transmission lumineuse (TLA4) est comprise entre 20% et 45%.

28. Verre sodo-calcique coloré selon la revendication 27 caractérisé en ce que sa TLA4 est entre 25 et 35%.
29. Verre sodo-calcique coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente une sélectivité (SE4)
5 supérieure à 1,0, de préférence supérieure à 1,1.
30. Verre sodo-calcique coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente une transmission totale dans l'ultraviolet, mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TUV4) inférieure ou égale à 25%.
- 10 31. Verre sodo-calcique coloré selon la revendication 30 caractérisé en ce qu'il présente une TUV4 inférieure ou égale à 20%.
32. Verre sodo-calcique coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente une pureté d'excitation en transmission qui est supérieure à 10%.
- 15 33. Verre sodo-calcique coloré selon la revendication 32, caractérisé en ce qu'il présente une pureté d'excitation en transmission qui est supérieure à 15%.
34. Verre sodo-calcique coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que sa longueur d'onde dominante en transmission λ_D est inférieure ou égale à 489 nm.
- 20 35. Verre sodo-calcique selon la revendication 34 caractérisé en ce que sa longueur d'onde dominante est inférieure ou égale à 487 nm.
36. Verre sodo-calcique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est revêtu d'une couche.

ABREGE DESCRIPTIF

Verre sodo-calcique coloré

La présente invention a pour objet un verre sodo-calcique coloré qui comprend du fer en une quantité qui, exprimée en poids d'oxyde Fe_2O_3 par rapport au poids total de verre, est supérieure ou égale à 0,5 et inférieure ou égale à 1,0% (quantité de fer total), un rapport Fe^{2+}/Fe total (rapport rédox) compris entre 20 et 65%, du cérium en une quantité qui, exprimée en poids de CeO_2 par rapport au poids total de verre est supérieure ou égale à 0,1% et du titane en une quantité qui, exprimée en poids de TiO_2 par rapport au poids total de verre est supérieure ou égale à 0% et inférieure à 0,2%. Ce verre présente une transmission lumineuse (TLA4) comprise entre 15 et 55%, une transmission totale dans l'ultraviolet, (TUV4) inférieure ou égale à 30% et une longueur d'onde dominante en transmission (λ_D) inférieure ou égale à 491 nm. Ce verre peut par exemple être utilisé comme vitrage latéral, lunette arrière, pavillon ou toit ouvrant de véhicule automobile.



Office européen
des brevets

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

Numero de la demande
nationale

BO 8449
BE 200100817

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.7)
X	WO 99 05069 A (LIBBEY OWENS FORD CO) 4 février 1999 (1999-02-04) * revendications; tableaux *	1-10, 14-36	C03C3/095 C03C4/02
X	EP 0 745 566 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 4 décembre 1996 (1996-12-04) * page 5, ligne 5 - ligne 10; revendications 1-6 *	1-36	
X	US 5 897 956 A (KAMEI FUMIO ET AL) 27 avril 1999 (1999-04-27) * exemple 5 *	1-36	
A	US 5 830 814 A (COMBES JEAN-MARIE) 3 novembre 1998 (1998-11-03) * exemple 18 *	1-36	
A	EP 0 811 581 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 10 décembre 1997 (1997-12-10) * tableau 2 *	1-36	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C03C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 septembre 2002		Reedijk, A	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

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

BO 8449
BE 200100817

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

25-09-2002

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9905069	A	04-02-1999	AU 744695 B2 AU 8580198 A BR 9806064 A EP 0928285 A1 JP 2001500836 T WO 9905069 A1 US 5994249 A	28-02-2002 16-02-1999 31-08-1999 14-07-1999 23-01-2001 04-02-1999 30-11-1999
EP 0745566	A	04-12-1996	DE 69600538 D1 DE 69600538 T2 EP 0745566 A1 JP 9048635 A US 6017836 A	24-09-1998 28-01-1999 04-12-1996 18-02-1997 25-01-2000
US 5897956	A	27-04-1999	AU 696443 B2 AU 3441595 A CA 2161379 A1 CN 1128737 A ,B DE 69507421 D1 EP 0709344 A1 JP 3190965 B2 JP 8208266 A US 5723390 A ZA 9509079 A	10-09-1998 09-05-1996 27-04-1996 14-08-1996 04-03-1999 01-05-1996 23-07-2001 13-08-1996 03-03-1998 22-05-1996
US 5830814	A	03-11-1998	FR 2699526 A1 BR 9305947 A CA 2130447 A1 CN 1092044 A ,B CZ 9402025 A3 DE 69328170 D1 DE 69328170 T2 EP 0629179 A1 ES 2145820 T3 WO 9414716 A1 JP 8500811 T PT 629179 T RU 2123479 C1	24-06-1994 21-10-1997 07-07-1994 14-09-1994 12-04-1995 27-04-2000 16-11-2000 21-12-1994 16-07-2000 07-07-1994 30-01-1996 29-09-2000 20-12-1998
EP 0811581	A	10-12-1997	JP 9328332 A EP 0811581 A1 US 2001021685 A1	22-12-1997 10-12-1997 13-09-2001