



- (51) Classification internationale des brevets :
C03C 3/087 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/069034
- (22) Date de dépôt international :
27 septembre 2012 (27.09.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
BE 2011/0664 15 novembre 2011 (15.11.2011) BE
- (71) Déposant : AGC Glass Europe [BE/BE]; R&D Centre, Chaussée de La Hulpe, 166, B-1170 Bruxelles (Watermael-Boitsfort) (BE).
- (72) Inventeurs : DOGIMONT, Audrey; AGC Glass Europe, R&D Centre, Rue de l'Aurore, 2, B-6040 Jumet (BE). HENNECKER, Sébastien; AGC Glass Europe, R&D Centre, Rue de l'Aurore, 2, B-6040 Jumet (BE). LAMBRICHT, Thomas; AGC Glass Europe, R&D Centre, Rue de l'Aurore, 2, B-6040 Jumet (BE).
- (74) Mandataire : BAYOT, Daisy; AGC Flat Glass Europe SA, R&D Centre, Rue de l'Aurore, 2, B-6040 Jumet (BE).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : GLASS SHEET WITH HIGH ENERGY TRANSMISSION

(54) Titre : FEUILLE DE VERRE À HAUTE TRANSMISSION ÉNERGÉTIQUE

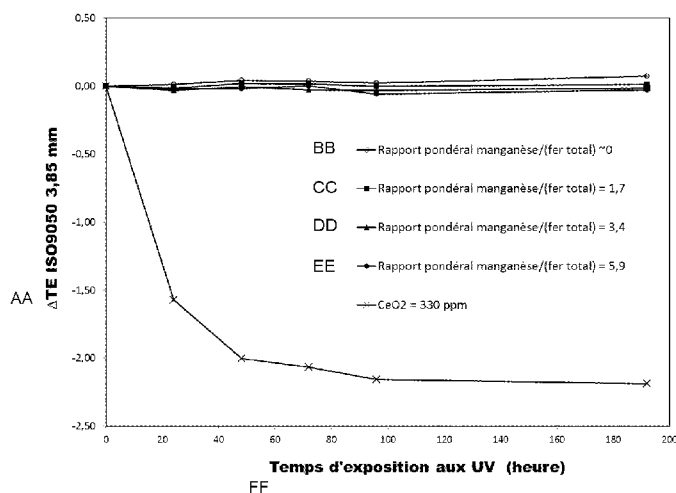


Figure 2

AA... ΔTE ISO9050 3.85 mm
BB... Weight ratio of manganese/(total iron) ~ 0
CC... Weight ratio of manganese/(total iron) = 1.7
DD... Weight ratio of manganese/(total iron) = 3.4
EE... Weight ratio of manganese/(total iron) = 5.9
FF... UV exposure time (hour)

(57) Abstract : The invention relates to an extra-clear glass sheet, i.e. a glass sheet with high energy transmission, which can be used in particular in the field of solar energy. Specifically, the invention relates to a glass sheet having a composition that includes, in an amount expressed in wt % for the total weight of the glass: 60-78% of SiO₂; 0-10% of Al₂O₃; 0-5% of B₂O₃; 0-15% of CaO; 0-10% of MgO; 5-20% of Na₂O; 0-10% of K₂O; 0-5% of BaO, wherein the total amount of iron (in the form of Fe₂O₃) is 0.002-0.03%, and the composition includes a ratio of manganese/(total iron) of 1 to 8.5, the manganese content being expressed in the form of MnO in wt % relative to the total weight of the glass.

(57) Abrégé : L'invention concerne une feuille de verre extra-clair, c'est-à-dire une feuille de verre à haute transmission énergétique, utilisables notamment dans le domaine du solaire. Plus précisément, l'invention concerne une feuille de verre ayant une composition qui comprend, en une teneur exprimée en pourcentages en poids total de verre : SiO₂ 60 - 78% Al₂O₃ 0 - 10% B₂O₃ 0 - 5% CaO 0 - 15% MgO 0 - 10% Na₂O 5 - 20% K₂O 0 - 10% BaO 0 - 5% fer total (exprimée sous forme de Fe₂O₃) 0,002 - 0,03%, la composition comprenant un rapport manganèse/(fer total) de 1 à 8,5, la teneur en manganèse étant exprimée sous forme de MnO en pourcentage en poids par rapport au poids total du verre.



Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)*

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

Feuille de verre à haute transmission énergétique

1. Domaine de l'invention

Le domaine de l'invention est celui des verres à haute transmission énergétique, utilisables notamment dans les modules photovoltaïques ou les miroirs solaires.

Dans le domaine du solaire où le verre est utilisé comme substrat pour des miroirs solaires ou recouvrant des cellules photovoltaïques, il est bien entendu extrêmement avantageux que le verre employé, qui doit être traversé par les rayonnements du soleil, présente une transmission visible et/ou énergétique très élevée. L'efficacité d'une cellule solaire est en effet significativement améliorée par une augmentation même très faible de cette transmission. En particulier, une transmission énergétique supérieure à 89%, de préférence supérieure à 90% ou même supérieure à 91% est hautement désirée.

Pour quantifier la transmission du verre dans le domaine englobant le visible et l'infrarouge solaire (ou proche infrarouge) ainsi qu'une partie des ultraviolets, on définit une transmission énergétique (TE), mesurée selon la norme ISO9050 entre les longueurs d'onde 300 et 2500 nm. Dans la présente description ainsi que dans les revendications, la transmission énergétique est mesurée selon cette norme et donnée pour une épaisseur de 3,85 mm.

Pour quantifier la transmission du verre dans le domaine du visible, on définit une transmission lumineuse (TL), calculée entre les longueurs d'onde de 380 et 780 nm selon la norme ISO9050, et mesurée

avec l'illuminant D65 (TLD) tel que défini par la norme ISO/CIE 10526 en considérant l'observateur de référence colorimétrique C. I. E. 1931 tel que défini par la norme ISO/CIE 10527. Dans la présente description ainsi que dans les revendications, la transmission lumineuse est mesurée selon cette
5 norme et donnée pour une épaisseur de 3,85 mm sous un angle d'observation solide de 2°.

2. Art antérieur

10 Pour obtenir des valeurs de TL et/ou TE supérieures à 89% voire supérieures à 90%, il est connu de l'état de la technique de diminuer la teneur totale en fer dans le verre (exprimée en terme de Fe_2O_3 selon la pratique standard dans le domaine). Les verres silico-sodo-calciques dits « clairs » ou « extra-clairs » contiennent toujours du fer car celui-ci est présent
15 comme impureté dans la plupart des matières premières utilisées (sable, calcaire, dolomie...). Le fer existe dans la structure du verre sous la forme d'ions ferriques Fe^{3+} et d'ions ferreux Fe^{2+} . La présence d'ions ferriques Fe^{3+} confère au verre une légère absorption de la lumière visible de faible longueur d'onde et une plus forte absorption dans le proche ultraviolet (bande
20 d'absorption centrée sur 380 nm), tandis que la présence d'ions ferreux Fe^{2+} (parfois exprimée en oxyde FeO) provoque une forte absorption dans le proche infrarouge (bande d'absorption centrée sur 1050 nm). Les ions ferriques Fe^{3+} procurent au verre une légère coloration jaune tandis que les ions ferreux Fe^{2+} donnent une coloration bleu-vert prononcée. Ainsi,
25 l'augmentation de la teneur en fer totale (sous ses deux formes) accentue l'absorption dans le visible et l'infrarouge, au détriment de la transmission lumineuse et énergétique. De plus, une forte concentration en ions ferreux Fe^{2+} entraîne une diminution de la transmission énergétique. Il est ainsi également connu, pour augmenter davantage la transmission énergétique du
30 verre, d'oxyder le fer présent dans le verre, c'est-à-dire de diminuer la teneur

en ions ferreux au profit de la teneur en ions ferriques qui absorbent moins. Le degré d'oxydation d'un verre est donné par son rédox, défini comme le rapport en poids d'atome de Fe^{2+} par rapport au poids total des atomes de fer présents dans le verre, Fe^{2+}/Fe total.

5

Afin de diminuer le rédox du verre, plusieurs solutions ont été proposées.

Il est par exemple connu d'ajouter au verre de l'oxyde de cérium (CeO_2). Celui-ci est toutefois très onéreux, peut engendrer une coloration indésirable du verre mais surtout est à l'origine du phénomène dit de "solarisation" dans lequel la transmission énergétique du verre diminue fortement dans le temps du fait de l'exposition aux rayonnements ultraviolets présents notamment dans les rayons du soleil.

15

Il est également connu d'ajouter au verre du manganèse qui est capable d'oxyder le fer contenu dans le verre via la réaction: $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$. Toutefois, il est connu que le manganèse absorbe dans le domaine du visible. Cette absorption par le manganèse dans le visible cause dès lors une coloration du verre qui est souvent utilisée pour « compenser » (c'est-à-dire obtenir un rendu colorimétrique plus neutre ou plus approprié) une coloration indésirable du verre en venant absorber dans d'autres régions du spectre visible. Ceci est par exemple illustré dans les demandes EP1118597 et WO2005/075368A1 où l'on cherche à obtenir un verre ne laissant pas passer les UV (en particulier pour des récipients ou bouteilles contenant des liquides sensibles aux UV) grâce à l'ajout notamment d'éléments dits « UV-cut » comme le cérium et/ou le vanadium. Ces derniers engendrent une couleur indésirable qui est alors « neutralisée » par l'ajout de manganèse. Le phénomène de coloration du verre par le manganèse est bien entendu problématique dans le cas de verre dit « extra-clair » (basse teneur en

30

fer) utilisé pour des applications solaires puisqu'il diminue la transmission énergétique. De plus, il est également bien connu de l'état de la technique, notamment de la demande EP555552A1, que le manganèse « solarise » lors d'une exposition du verre aux rayons UV (notamment présent dans les rayons du soleil), impactant donc très fortement la transmission énergétique du verre, paramètre d'une importance capitale pour du verre dit « extra-clair » utilisé pour des applications solaires. Du fait de ce phénomène de solarisation (s'ajoutant à la coloration indésirable), le manganèse ne consiste donc pas, selon l'état de la technique, en un élément adéquat à ajouter dans une composition de verre solaire dits « extra-clairs » destinés notamment à la fabrication de panneaux photovoltaïques ou miroirs solaires qui seront tout particulièrement exposés aux rayonnements du soleil.

3. Objectifs de l'invention

L'invention a notamment pour objectif de pallier les inconvénients de l'art antérieur, c'est-à-dire fournir une feuille de verre à haute transmission énergétique.

Plus précisément, un objectif de l'invention, dans au moins un de ses modes de réalisation, est de fournir une feuille de verre à haute transmission énergétique (via notamment une oxydation du verre) et qui est maintenue significativement stable dans le temps.

Un autre objectif de l'invention est de fournir une solution aux désavantages de l'art antérieur qui soit simple et économique.

4. Exposé de l'invention

Conformément à un mode de réalisation particulier, l'invention
5 concerne une feuille de verre ayant une composition qui comprend, en une teneur exprimée en pourcentages en poids total de verre :

	SiO ₂	60 - 78%
	Al ₂ O ₃	0 - 10%
	B ₂ O ₃	0 - 5%
10	CaO	0 - 15%
	MgO	0 - 10%
	Na ₂ O	5 - 20%
	K ₂ O	0 - 10%
	BaO	0 - 5%
15	Fer total (exprimé sous forme de Fe ₂ O ₃)	0,002 - 0,03%.

Selon l'invention, la composition comprend un rapport manganèse/(fer total) de 1 à 8,5, la teneur en manganèse étant exprimée sous forme de MnO en pourcentage en poids par rapport au poids total du verre.

20

Ainsi, l'invention repose sur une approche tout à fait nouvelle et inventive car elle permet de solutionner les inconvénients de l'art antérieur et de résoudre le problème technique posé. Les inventeurs ont en effet mis en évidence de manière surprenante, pour des verres dits « extra-clairs », qu'il
25 était possible d'obtenir l'effet oxydant du manganèse tout en contrôlant la coloration qu'il peut induire et en limitant le phénomène de solarisation apparaissant avec le temps. Les inventeurs ont ainsi découvert qu'un rapport pondéral manganèse/(fer total) allant de 1 à 8,5, associé aux autres critères de composition du verre défini ci-dessus, permettait d'obtenir une augmentation
30 significative de la transmission énergétique de la feuille de verre. En

particulier, ils ont mis en évidence que cette gamme de rapport pondéral manganèse/(fer total) permettait un gain global en transmission énergétique car, dans cette gamme, l'augmentation de la transmission due au pouvoir oxydant du manganèse est supérieure à la perte en transmission due au phénomène de coloration. De plus, ils ont découvert que cette gamme précise
5 de rapport pondéral manganèse/(fer total) générerait une feuille de verre présentant une stabilité significative de la transmission énergétique dans le temps et donc, un phénomène de solarisation très limité, voire inexistant.

10 Dans l'ensemble du présent texte, lorsqu'une gamme est indiquée, les extrémités sont incluses. En outre, toutes les valeurs entières et sous-domaines dans gamme numérique sont expressément incluses comme si explicitement écrites. Dans l'ensemble du présent texte également, les valeurs de teneur en pourcentages sont des valeurs pondérales, exprimées par
15 rapport au poids total du verre.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description suivante et des figures, données à titre d'exemples illustratifs et non limitatifs, parmi lesquelles

20 la figure 1 représente l'effet du rapport pondéral manganèse/(fer total) sur la transmission énergétique de feuilles de verre selon l'invention et selon l'état de la technique, et

la figure 2 représente l'effet dans le temps d'une exposition aux UV sur la transmission énergétique de feuilles de verre selon l'invention et
25 selon l'état de la technique.

Selon l'invention, la composition comprend une teneur en fer total (exprimée sous forme de Fe_2O_3) allant de 0,002 à 0,03% en poids par rapport au poids total du verre. Cette valeur maximale de teneur en fer total
30 permet d'augmenter de façon significative la transmission énergétique de la

feuille de verre par rapport à un verre clair. La valeur minimale permet de ne pas trop pénaliser le coût du verre car de si faibles valeurs nécessitent souvent des matières premières très pures onéreuses ou bien une purification de celles-ci. De préférence, la composition comprend une teneur en fer total (exprimée sous forme de Fe_2O_3) allant de 0,002 à 0,02% en poids par rapport au poids total du verre. Une teneur en fer total (exprimée sous forme de Fe_2O_3) inférieure ou égale à 0,02% en poids permet d'augmenter davantage la transmission énergétique de la feuille de verre. De manière plus préférée, la composition comprend une teneur en fer total (exprimée sous forme de Fe_2O_3) allant de 0,005 à 0,02% en poids par rapport au poids total du verre.

De manière préférée, la composition de l'invention comprend un rapport manganèse/(fer total) de 2,5 à 6,5, la teneur en manganèse étant exprimée sous forme de MnO en pourcentage en poids par rapport au poids total du verre. Une telle gamme de rapport pondéral manganèse/(fer total) permet d'augmenter davantage la transmission énergétique de la feuille de verre.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, la composition comprend une teneur en manganèse (exprimée sous forme de MnO) de 0,005 à 0,2% en poids par rapport au poids total du verre. De manière préférée, la composition comprend une teneur en manganèse (exprimée sous forme de MnO) de 0,01 à 0,2% en poids par rapport au poids total du verre. De manière plus préférée, la composition comprend une teneur en manganèse (exprimée sous forme de MnO) de 0,01 à 0,15% en poids par rapport au poids total du verre. De manière toute préférée, la composition comprend une teneur en manganèse (exprimée sous forme de MnO) de 0,01 à 0,1% en poids par rapport au poids total du verre.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, la composition présente un rédox de 0,01 à 0,4. Cette gamme de rédox permet d'obtenir des propriétés optiques très satisfaisantes et en particulier, en termes de transmission énergétique. De préférence, la composition présente
5 un rédox de 0,03 à 0,3. De manière toute préférée, la composition présente un rédox de 0,05 à 0,25.

Selon l'invention, la composition de la feuille de verre peut comprendre, en plus des impuretés contenues notamment dans les matières
10 premières, une faible proportion d'additifs (tels que des agents aidant la fusion ou l'affinage du verre) ou d'éléments provenant de la dissolution des réfractaires constituant les fours de fusion.

Pour les raisons évoquées ci-dessus (éviter le phénomène de
15 solarisation) et selon un mode de réalisation préférentiel, la composition de la feuille de verre comprend une teneur en cérium (exprimée sous forme de CeO_2) $\leq 0,02\%$ en poids par rapport au poids total du verre. De préférence, la composition de la feuille de verre comprend une teneur en cérium (exprimée sous forme de CeO_2) $\leq 0,01\%$ en poids par rapport au poids total
20 du verre. De manière plus préférée, la composition de la feuille de verre comprend une teneur en cérium (exprimée sous forme de CeO_2) $\leq 0,005\%$ en poids par rapport au poids total du verre.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, la composition
25 de la feuille de verre comprend une teneur en vanadium (exprimée sous forme de V_2O_5) $\leq 0,01\%$ en poids par rapport au poids total du verre. De préférence, la composition de la feuille de verre comprend une teneur en vanadium (exprimée sous forme de V_2O_5) $\leq 0,005\%$ en poids par rapport au poids total du verre.

Selon encore un autre mode de réalisation préférentiel, la composition comprend une teneur en vanadium (exprimée sous forme de V_2O_5) $\leq 0,01\%$ en poids par rapport au poids total du verre et une teneur en cérium (exprimée sous forme de CeO_2) $\leq 0,02\%$ en poids par rapport au poids total du verre. De manière préférée, la composition comprend une teneur en vanadium (exprimée sous forme de V_2O_5) $\leq 0,005\%$ en poids par rapport au poids total du verre et une teneur en cérium (exprimée sous forme de CeO_2) $\leq 0,01\%$ en poids par rapport au poids total du verre. De manière toute préférée, la composition comprend une teneur en vanadium (exprimée sous forme de V_2O_5) $\leq 0,005\%$ en poids par rapport au poids total du verre et une teneur en cérium (exprimée sous forme de CeO_2) $\leq 0,005\%$ en poids par rapport au poids total du verre.

Selon encore un autre mode de réalisation préférentiel, la composition de la feuille de verre comprend une teneur en antimoine (exprimée sous forme de Sb_2O_3) $< 0,2\%$ en poids par rapport au poids total du verre. Des teneurs plus importantes en antimoine, couplé au manganèse, entraîne l'apparition du phénomène de solarisation. De préférence, la composition de la feuille de verre comprend une teneur en antimoine (exprimée sous forme de Sb_2O_3) $\leq 0,15\%$ en poids par rapport au poids total du verre.

Selon encore un autre mode de réalisation préférentiel, la composition de la feuille de verre comprend une teneur en arsenic (exprimée sous forme de As_2O_3) $< 0,01\%$ en poids par rapport au poids total du verre.

Selon encore un autre mode de réalisation préférentiel, la composition de la feuille de verre comprend une teneur en chrome (exprimée sous forme de Cr_2O_3) $< 0,01\%$ en poids par rapport au poids total du verre.

La feuille de verre selon l'invention a de préférence une transmission énergétique (TE), mesurée pour une épaisseur de 3,85 mm, d'au moins 89%. Avantageusement, la feuille de verre selon l'invention a une transmission énergétique (TE), mesurée pour une épaisseur de 3,85 mm, d'au moins 90%, et mieux encore, d'au moins 91%.

La feuille de verre selon l'invention a de préférence une transmission lumineuse, mesurée avec l'illuminant D65 (TLD), selon la norme ISO9050 et pour une épaisseur de 3,85 mm, d'au moins 90,5 %.

La feuille de verre selon l'invention peut être une feuille de verre obtenue par un procédé de flottage, de laminage ou tout autre procédé connu pour fabriquer une feuille de verre au départ d'une composition de verre en fusion. Selon un mode de réalisation préférentiel selon l'invention, la feuille de verre est une feuille de verre flotté. Par feuille de verre flotté, on entend une feuille de verre formée par le procédé de flottage (ou « float »), consistant à déverser le verre en fusion sur un bain d'étain fondu, sous conditions réductrices. Une feuille de verre flotté comporte, de façon connue, une face dite « face étain », c'est-à-dire une face enrichie en étain dans la masse du verre proche de la surface de la feuille. Par enrichissement en étain, on entend une augmentation de la concentration en étain par rapport à la composition du verre à cœur qui peut être substantiellement nulle (exempte d'étain) ou non.

Le manganèse peut être incorporé dans la composition selon l'invention sous forme de différentes sources. Il peut s'agir par exemple de MnO, MnO₂ ou de KMnO₄.

Dans le cas d'un module photovoltaïque solaire, la feuille de verre selon l'invention constitue de préférence le substrat de protection (ou couvercle) des cellules photovoltaïques.

5 Selon un mode de réalisation de l'invention, la feuille de verre est revêtue d'au moins une couche mince transparente et conductrice de l'électricité. Ce mode de réalisation est avantageux pour des applications photovoltaïques. Lorsque la feuille de verre est utilisée comme substrat protecteur d'un module photovoltaïque, la couche mince transparente et
10 conductrice est disposée en face interne, c'est-à-dire entre la feuille de verre et les cellules solaires.

Une couche mince transparente et conductrice selon l'invention peut, par exemple, être une couche à base de $\text{SnO}_2\text{:F}$, de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ou d'ITO (oxyde d'indium et d'étain), ZnO:Al ou encore ZnO:Ga .

15 Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, la feuille de verre est revêtue d'au moins une couche antirefléchissante (ou anti-reflet). Ce mode de réalisation est avantageux dans le cas des applications photovoltaïques afin de maximiser la transmission énergétique de
20 la feuille de verre et, par exemple, d'augmenter ainsi l'efficacité du module solaire comportant cette feuille en tant que substrat (ou couvercle) recouvrant des cellules photovoltaïques. Dans des applications dans le domaine solaire (photovoltaïque ou thermique), lorsque la feuille de verre est utilisée comme substrat protecteur, la couche antirefléchissante est disposée en face externe,
25 c'est-à-dire côté ensoleillement.

Une couche antirefléchissante selon l'invention peut, par exemple, être une couche à base de silice poreuse à bas indice de réfraction ou elle peut être constituée de plusieurs strates (empilement), notamment un empilement de couches de matériau diélectrique alternant des couches à bas

et haut indices de réfraction et se terminant par une couche à bas indice de réfraction.

Selon un mode de réalisation, la feuille de verre est revêtue d'au moins une couche mince transparente et conductrice de l'électricité sur une première face et d'au moins une couche antirefléchissante sur l'autre face.

Selon encore un mode de réalisation, la feuille de verre est revêtue d'au moins une couche antirefléchissante sur chacune de ses faces.

10

Selon un autre mode de réalisation, la feuille de verre est revêtue d'au moins une couche antisalissure. Une telle couche antisalissure peut être combinée à une couche mince transparente et conductrice de l'électricité, déposée sur la face opposée. Une telle couche antisalissure peut également être combinée à une couche antirefléchissante déposée sur la même face, la couche antisalissure étant à l'extérieur de l'empilement et recouvrant donc la couche antirefléchissante.

Selon encore un autre mode de réalisation, la feuille de verre est revêtue d'au moins une couche miroir. Une telle couche miroir est par exemple une couche à base d'argent. Ce mode de réalisation est avantageux dans le cas des applications de miroirs solaires (plans ou paraboliques).

En fonction des applications et/ou des propriétés désirées, d'autres couches peuvent être déposées sur l'une et/ou l'autre face de la feuille de verre selon l'invention.

La feuille de verre selon l'invention peut être intégrée à un vitrage multiple (notamment double ou triple). On entend par vitrage multiple, un vitrage qui comprend au moins deux feuilles de verre ménageant

un espace rempli de gaz ou sous vide entre chaque couple de feuilles. La feuille de verre selon l'invention peut également être feuilletée et/ou trempée et/ou durcie et/ou bombée.

- 5 L'invention a également pour objet un module photovoltaïque solaire ou un miroir pour la concentration d'énergie solaire, comprenant au moins une feuille de verre selon l'invention.

- 10 Les exemples qui suivent illustrent l'invention, sans intention de limiter de quelque façon sa couverture.

Exemples

- 15 Les exemples suivants sont destinés à comparer le gain/la perte en transmission énergétique obtenu(e) pour un certain rapport pondéral manganèse/(fer total).

- 20 Les matières premières ont été mélangées sous forme de poudre et placées en creuset pour la fusion, selon la composition 1 (fer total = 120 ppm) ou 2 (fer total = 200 ppm) montrée ci-dessous. Le manganèse a été incorporé dans chaque cas sous forme de MnO_2 . Pour tous les verres testés et pour chacune des compositions 1 et 2, les teneurs des composants ont été maintenues fixes à l'exception de la quantité de manganèse. Le rapport pondéral manganèse/(fer total) est dès lors variable d'un échantillon de verre à l'autre.

25

Composition 1	Teneur [% en poids]
CaO	9
K ₂ O	0,015
Na ₂ O	14

SO ₃	0,3
TiO ₂	0,015
Al ₂ O ₃	0,7
MgO	4,5
Manganèse (exprimé en MnO)	Variable (de ~ 0 à 0,18)
Fer total (exprimé en Fe ₂ O ₃)	0,012

Composition 2	Teneur [% en poids]
CaO	9
K ₂ O	0,015
Na ₂ O	14
SO ₃	0,3
TiO ₂	0,015
Al ₂ O ₃	0,7
MgO	4,5
Manganèse (exprimé en MnO)	Variable (de ~ 0 à 0,18%)
Fer total (exprimé en Fe ₂ O ₃)	0,020

Après la fusion, les propriétés optiques de chaque échantillon de verre sous forme de feuille ont été déterminées et en particulier, la transmission énergétique (TE) a été mesurée selon la norme ISO9050 pour une épaisseur de 3,85 mm. Les valeurs de TE ont été déterminées afin de vérifier si le gain en transmission énergétique dû à l'effet oxydant du manganèse est plus grand que la perte en transmission due à la coloration causée par ledit manganèse.

La figure 1 (a) représente, pour chacune des compositions 1 et 2, la différence en transmission énergétique (ΔTE) entre un verre extra-clair

selon l'état de la technique (référence) dans lequel le manganèse n'a pas été ajouté intentionnellement et est donc présent à l'état de traces seulement (teneur en manganèse sous forme de $\text{MnO} < 15$ ppm en poids) et chacune des feuilles de verre avec des rapports pondéraux manganèse/(fer total) variables. La figure 1 (b) est un agrandissement de la figure 1 (a). Un ΔTE positif correspond dès lors à un gain en transmission énergétique par rapport à un verre extra-clair usuel (manganèse/(fer total) ~ 0) et un ΔTE négatif correspond à une perte en transmission énergétique.

Cette figure montre dès lors bien qu'un gain en transmission énergétique est observé dans la gamme de rapport pondéral manganèse/(fer total) allant de 1 à 8,5. Ainsi, la gamme de rapport pondéral manganèse/(fer total) revendiquée permet une augmentation de la transmission énergétique, particulièrement significative dans le domaine du solaire et pouvant même atteindre 0,5%.

15

Les valeurs de TE pour une épaisseur de 3,85 mm ont également été évaluées pour ces mêmes feuilles de verre sur une période de 196 heures d'exposition sous une lampe UV (Philips HP 125R) afin de vérifier la stabilité de la transmission énergétique en condition de solarisation. Les résultats obtenus sont illustrés à la figure 2 montrant la différence (ΔTE) entre la TE initiale (temps d'exposition = 0h) et la TE après un temps t d'exposition sous UV pour des feuilles de verre selon l'invention (rapport pondéral manganèse/(fer total)) de 1,7 ; 3,4 et 5,9), pour une feuille de verre selon l'état de la technique ne comportant pas de manganèse ou sous forme de traces (manganèse/(fer total) ~ 0) et pour une feuille de verre selon l'état de la technique comprenant 0,033% en poids de cérium (exprimé en CeO_2). Cette figure montre bien que les feuilles de verre selon l'invention présentent une TE significativement stable dans le temps sous l'effet d'une irradiation UV (absence de solarisation observée), surtout en comparaison avec une feuille

25

de verre comprenant du cérium. Cette dernière solarise et montre une diminution drastique de la TE dans le temps sous l'effet des UV (perte de plus de 2% en TE après 196 heures). Cette figure montre également que l'invention permet de maintenir une stabilité dans le temps sous les UV

5 comparable à la feuille de verre « extra-clair » selon l'état de la technique ne comprenant pas de manganèse.

REVENDICATIONS

1. Feuille de verre ayant une composition qui comprend en une teneur exprimée en pourcentages en poids total de verre :

	SiO ₂	60 - 78%
5	Al ₂ O ₃	0 - 10%
	B ₂ O ₃	0 - 5%
	CaO	0 - 15%
	MgO	0 - 10%
	Na ₂ O	5 - 20%
10	K ₂ O	0 - 10%
	BaO	0 - 5%
	Fer total (exprimé sous forme de Fe ₂ O ₃)	0,002 - 0,03%,

caractérisée en ce que la composition comprend un rapport manganèse/(fer total) de 1 à 8,5, la teneur en manganèse étant exprimée sous forme de MnO en pourcentage en poids par rapport au poids total du verre.

2. Feuille de verre selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la composition comprend un rapport manganèse/(fer total) de 2,5 à 6,5.

3. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend une teneur en fer total (exprimée sous forme de Fe₂O₃) de 0,002 à 0,02% en poids par rapport au poids total du verre.

4. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend une teneur en manganèse (exprimée sous forme de MnO) de 0,005 à 0,2% en poids par rapport au poids total du verre.

5. Feuille de verre selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la composition comprend une teneur en manganèse (exprimée sous forme de MnO) de 0,01 à 0,2% en poids par rapport au poids total du verre.

6. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend une teneur en cérium (exprimée sous forme de CeO_2) $\leq 0,02\%$ en poids par rapport au poids total du verre.

5 7. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend une teneur en vanadium (exprimée sous forme de V_2O_5) $\leq 0,01\%$ en poids par rapport au poids total du verre.

8. Feuille de verre selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisée en ce que la composition comprend une teneur en vanadium (exprimée sous forme de V_2O_5) $\leq 0,005\%$ en poids par rapport au poids total du verre et une
10 teneur en cérium (exprimée sous forme de CeO_2) $\leq 0,01\%$ en poids par rapport au poids total du verre.

9. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend une teneur en antimoine (exprimée sous forme de Sb_2O_3) $< 0,2\%$ en poids par rapport au poids total du verre.

15 10. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle a une transmission énergétique, mesurée pour une épaisseur de 3,85 mm, d'au moins 90%.

11. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est revêtue d'au moins une couche mince transparente et
20 conductrice de l'électricité.

12. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est revêtue d'au moins une couche antisalissure.

13. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est revêtue d'au moins une couche antirefléchissante.

25 14. Feuille de verre selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle est revêtue d'au moins une couche miroir.

15. Module photovoltaïque solaire ou miroir pour la concentration d'énergie solaire, comprenant au moins une feuille de verre selon l'une des revendications 1 à 14.

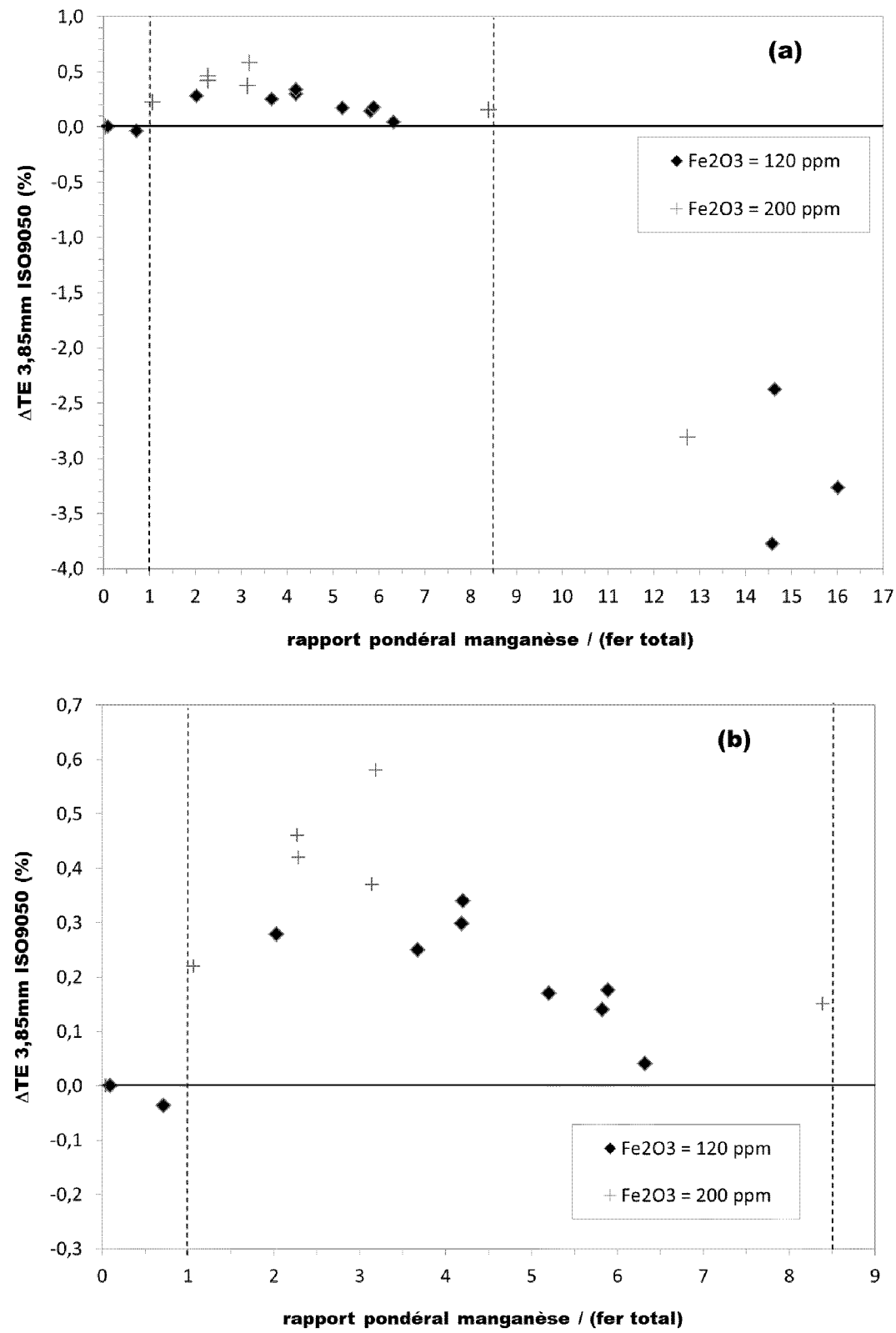


Figure 1

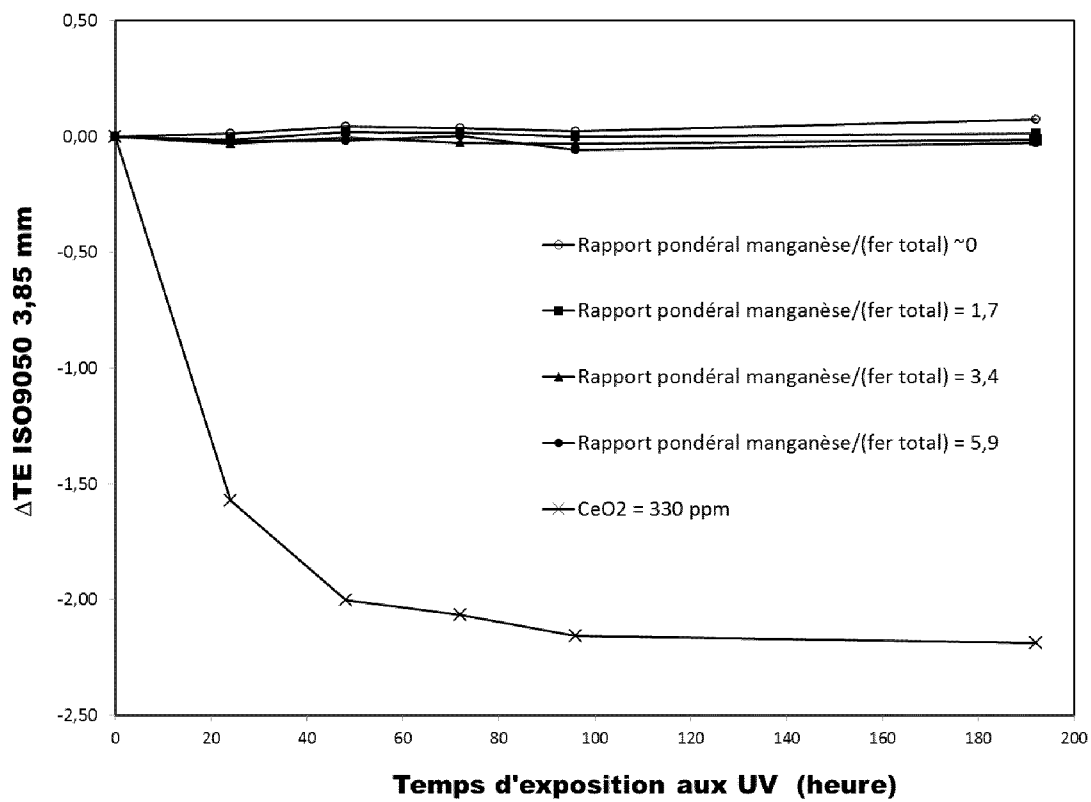


Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/069034

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C03C3/087

ADD.

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)

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 2009 0132742 A (KCC CORP [KR]) 31 December 2009 (2009-12-31) abstract paragraph [0001] examples 1-5; table 2 * exemple comparatif 4, tableau 2*	1-15
X	CN 101 462 825 B (CSG HOLDING CO LTD [CN]) CSG HOLDING CO LTD) 16 February 2011 (2011-02-16) abstract paragraph [0033]; examples 1, 2, 4, 5, 7 paragraph [0002] ----- -/--	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

19 November 2012

Date of mailing of the international search report

27/11/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Picard, Sybille

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/069034

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 291 330 A2 (NIPPON SHEET GLASS CO LTD [JP]) 12 March 2003 (2003-03-12) abstract examples 14, 16 paragraph [0003] paragraph [0035] -----	1-7,9-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/069034

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 20090132742 A	31-12-2009	NONE	
CN 101462825 B	16-02-2011	NONE	
EP 1291330 A2	12-03-2003	CN 1408663 A	09-04-2003
		CN 1872749 A	06-12-2006
		EP 1291330 A2	12-03-2003
		KR 20030021144 A	12-03-2003
		US 2003125188 A1	03-07-2003
		US 2004157722 A1	12-08-2004
		US 2004162212 A1	19-08-2004

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/069034

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C03C3/087
ADD.

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)
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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	KR 2009 0132742 A (KCC CORP [KR]) 31 décembre 2009 (2009-12-31) abrégé alinéa [0001] exemples 1-5; tableau 2 * exemple comparatif 4, tableau 2*	1-15
X	CN 101 462 825 B (CSG HOLDING CO LTD [CN]) CSG HOLDING CO LTD 16 février 2011 (2011-02-16) abrégé alinéa [0033]; exemples 1, 2, 4, 5, 7 alinéa [0002] ----- -/-	1-15



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

19 novembre 2012

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/11/2012

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,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Picard, Sybille

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/069034

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	EP 1 291 330 A2 (NIPPON SHEET GLASS CO LTD [JP]) 12 mars 2003 (2003-03-12) abrégé exemples 14, 16 alinéa [0003] alinéa [0035] -----	1-7,9-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/069034

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
KR 20090132742 A	31-12-2009	AUCUN	
CN 101462825 B	16-02-2011	AUCUN	
EP 1291330 A2	12-03-2003	CN 1408663 A	09-04-2003
		CN 1872749 A	06-12-2006
		EP 1291330 A2	12-03-2003
		KR 20030021144 A	12-03-2003
		US 2003125188 A1	03-07-2003
		US 2004157722 A1	12-08-2004
		US 2004162212 A1	19-08-2004