



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1013373A3

NUMERO DE DEPOT : 2000/0240

Classif. Internat. : C03C

Date de délivrance le : 04 Décembre 2001

Le Ministre des Affaires Economiques,

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 04 Avril 2000 à 15H11 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 Centre R. & D., 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 A HAUTE TRANSMISSION LUMINEUSE.

INVENTEUR(S) : Coster Dominique, Rue Bois de Boquet, 29A, 5020 Temploux (BE);
Delmotte Laurent, Rue Grande, 8, 4219 Meeffe (BE); Foguegne Marc, Rue du Surtia, 28,
5081 Saint-Denis (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).

Bruxelles, le 04 Décembre 2001
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Verre sodo-calcique coloré à haute transmission lumineuse.

La présente invention se rapporte à un verre sodo-calcique coloré à haute transmission lumineuse, composé de constituants principaux formateurs de verre et d'agents colorants.

L'expression "verre sodo-calcique" est utilisée ici dans le sens large et concerne tout verre qui contient les constituants suivants (pourcentages en poids):

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

Ce type de verre trouve un très large usage dans le domaine des vitrages pour le bâtiment ou l'automobile, 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 de leurs propriétés mécaniques, par exemple une tremp

thermique. Il est en général nécessaire de rapporter les propriétés optiques d'une feuille de verre à un illuminant standard. Dans la présente description, on utilise 2 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 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 essentiellement 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 et sa pureté d'excitation 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 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:

10 - la transmission lumineuse totale pour l'illuminant A (TLA), mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TLA4) sous un angle 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: $\Sigma T_\lambda \cdot E_\lambda \cdot S_\lambda / \Sigma E_\lambda \cdot S_\lambda$ 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 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: $\Sigma T_\lambda \cdot E_\lambda / \Sigma E_\lambda$ dans laquelle E_λ est la distribution énergétique spectrale du soleil à 30° au dessus de l'horizon.

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

25 - 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: $\Sigma T_\lambda \cdot U_\lambda / \Sigma U_\lambda$. dans laquelle U_λ est la distribution spectrale du rayonnement ultraviolet ayant traversé l'atmosphère, déterminée dans la norme DIN 67507.

30 - Le rapport rédox, qui représente la valeur du rapport Fe^{2+}/Fe total et s'obtient par la formule

$$Fe^{2+}/Fe \text{ total} = [24.4495 \times \log (92/\tau_{1050})] / t-Fe_2O_3$$

où τ_{1050} représente la transmission spécifique interne du verre de 5 mm à la longueur d'onde de 1050 nm. t- Fe_2O_3 représente la teneur totale en fer exprimée sous forme d'oxyde Fe_2O_3 et mesurée par fluorescence X.

35 La présente invention se rapporte en particulier, mais non exclusivement, à des verres de teinte bleue. Ces verres peuvent être utilisés 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 solidarisiées au moyen d'un film intercalaire, généralement en polyvinyl butyral (pvb).

La demande actuelle en matière de vitrages colorés s'oriente vers des produits présentant pour un niveau de transmission lumineuse donné une coloration marquée, c'est à dire une pureté d'excitation élevée, même pour des niveaux de transmission lumineuse importants, tout en offrant des niveaux de transmission du rayonnement ultraviolet et infrarouge modérés.

Pour le domaine d'application des vitrages automobiles en particulier, il est important que le vitrage présente une transmission lumineuse élevée permettant une visibilité optimale afin de satisfaire à des critères exigeants relatifs à la sécurité routière. Ces verres à haute transmission lumineuse peuvent être obtenus avec une composition contenant une faible quantité totale de Fe. Toutefois, il est difficile dans ce cas d'obtenir un verre dont la teinte est suffisamment marquée et dont la transmission énergétique est plus faible que le verre ordinaire, pour une transmission lumineuse donnée, afin de réduire l'apport calorifique à l'intérieur du véhicule et de diminuer ainsi le risque de surchauffe de l'habitacle.

Nous avons trouvé qu'il était possible, par un choix judicieux de quelques colorants spécifiques en combinaison avec un rapport rédox déterminé, d'obtenir des verres à haute transmission lumineuse avec une teinte marquée qui conviennent particulièrement bien en tant que vitrages automobiles.

L'invention se rapporte dès lors à un verre coloré sodo-calcique à haute transmission lumineuse composé de constituants principaux formateurs de verre et d'agents colorants, caractérisé en ce qu'il comprend une quantité de fer totale, exprimée sous forme d'oxyde Fe_2O_3 , qui ne dépasse pas 0.4 % en poids, en ce qu'il présente un rapport rédox d'au moins 30 % avec une teneur en FeO d'au moins 0.08% en poids et en ce qu'il comprend au total au moins 0.0005 % et au plus 1.5 % en poids d'au moins un des colorants suivants selon les pourcentages en poids respectifs indiqués :

35	Cr_2O_3	0 à 0.05 %
	V_2O_5	0 à 0.1 %
	Co	0 à 0.01 %
	Se	0 à 0.001 %.

L'invention procure un choix de verres à transmission lumineuse élevée parmi lesquels on trouve aisément des verres ayant une nuance de couleur marquée et une transmission réduite du rayonnement infrarouge tout en pouvant être aisément obtenu dans des fours de verrerie industrielle conventionnels.

5 Il est surprenant qu'une composition contenant une faible quantité de Fe puisse conduire, avec un choix judicieux d'une faible quantité de colorant, à un verre qui répond à la demande commerciale spécifiée ci-dessus. En effet, jusqu'à présent, l'homme de métier n'était pas parvenu à une telle combinaison de propriétés. Il semble que le choix d'un facteur rédox relativement élevé,
10 supérieur à 30%, soit un élément déterminant, en combinaison avec la sélection des colorants, pour la réalisation de l'invention. Un facteur rédox élevé est cependant plus difficile à obtenir pour une faible quantité totale de Fe. De plus, lorsque ce rapport est très élevé, et notamment lorsqu'il devient supérieur à 60%, les réactions chimiques dans le bain de verre en fusion deviennent plus
15 difficilement contrôlables.

La transmission lumineuse (TLA4) du verre coloré selon l'invention est supérieure à 60 %. Elle est par exemple de 66 ou 68 %.

De préférence, un verre coloré selon l'invention présente une transmission lumineuse (TLA4) supérieure ou égale à 70 %, avantageusement
20 supérieure ou égale à 72 % et même avantageusement supérieure ou égale à 75 %, ce qui le rend particulièrement bien adapté pour être utilisé en tant que vitrage de véhicules automobiles, et notamment en tant que pare-brise.

De préférence, un verre coloré selon l'invention possède une teinte en transmission qui présente une longueur d'onde dominante (λ_D) inférieure à 494
25 nm, avantageusement inférieure à 492 nm et idéalement inférieure à 490 nm.

L'invention fournit ainsi un verre dont la teinte se situe nettement dans le domaine du bleu répondant ainsi aisément à la demande commerciale en procurant l'aspect esthétique recherché pour l'ensemble des vitrages de l'automobile avec une nuance de bleu spécialement agréable à l'œil. Cette teinte
30 est également très recherchée dans le domaine des applications architecturales, particulièrement avec une transmission lumineuse élevée. Un vitrage ayant un verre teinté dans la masse selon l'invention et comprenant une couche anti-solaire et/ou à faible émissivité allie avantageusement un aspect esthétique agréable à des caractéristiques thermiques particulièrement favorables.

35 Le verre selon l'invention a aussi l'avantage de présenter un indice de rendu des couleurs particulièrement élevé, c'est-à-dire que les couleurs observées au travers du verre selon l'invention ne sont pas ou très peu déformées.

De préférence, la teinte en transmission du verre coloré selon l'invention présente une pureté d'excitation (P) supérieure à 3 % et de préférence supérieure à 5 %. La teinte est ainsi nettement marquée, bien que la transmission lumineuse du verre soit élevée.

5 De plus, les verres selon l'invention ont l'avantage de combiner une couleur bleue avec une sélectivité élevée. C'est ainsi que la sélectivité (SE) d'un verre coloré selon l'invention est, de préférence, supérieure ou égale à 1.2. On atteint aisément une sélectivité $SE > 1.3$, voire même 1.6 - 1.7. Cette propriété est particulièrement avantageuse tant pour les applications en automobile
10 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 naturelle élevé et une visibilité non atténuée au travers du vitrage.

En fait, nous avons trouvé qu'une telle sélection de propriétés
15 optiques et thermiques n'avait pas encore pu être réalisée et qu'un verre combinant ces différentes propriétés était particulièrement avantageux.

C'est pourquoi, selon un autre aspect, l'invention se rapporte à un verre coloré sodo-calcique bleu à haute transmission lumineuse composé de constituants principaux formateurs de verre et d'agents colorants, caractérisé en ce
20 qu'il comprend une quantité de fer totale, exprimée sous forme d'oxyde Fe_2O_3 , qui ne dépasse pas 0.4 % en poids, en ce que sa teinte en transmission présente une longueur d'onde dominante (λ_D) inférieure 494 nm avec une transmission lumineuse (TLA4) supérieure à 66 %, une pureté d'excitation (P) supérieure à 3 % et une sélectivité (SE) supérieure à 1.2.

25 Il est surprenant qu'un verre à haute transmission lumineuse, avec une faible quantité de Fe, puisse présenter une teinte bleue en transmission relativement marquée, répondant à des critères esthétiques particulièrement recherchés, et présenter en même temps une sélectivité élevée permettant une réduction significative de la transmission énergétique tout en assurant une visibilité
30 parfaite au travers du verre. Nous avons trouvé que ce verre pouvait être obtenu de manière surprenante par un choix judicieux de quelques colorants et qu'il pouvait être fabriqué aisément dans les fours industrielles.

Le verre selon l'autre aspect de l'invention peut présenter une transmission lumineuse de 66 ou 68 %. Toutefois, le verre coloré selon l'autre
35 aspect de l'invention présente, de préférence, une transmission lumineuse (TLA4) supérieure ou égale à 70 %. Un tel verre est apte à des applications automobiles exigeant un niveau spécifique de transmission lumineuse. Il est d'autant plus

surprenant d'obtenir les propriétés spécifiées ci-dessus avec une transmission lumineuse aussi élevée.

De préférence, le verre coloré selon l'autre aspect de l'invention présente un rapport rédox d'au moins 30 %. Une telle valeur du rapport rédox favorise l'obtention d'une sélectivité élevée.

Le verre coloré selon l'autre aspect de l'invention comprend, de préférence, au moins un des colorants suivants, selon les pourcentages en poids respectifs indiqués :

	Cr_2O_3	0 à 0.05 %
10	V_2O_5	0 à 0.1 %
	Co	0 à 0.01 % et
	Se	0 à 0.001 %.

La description qui suit s'applique à tous les aspects de l'invention.

Le fer est un agent colorant très utilisé dans le domaine des 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). Les ions ferriques donnent au verre une légère coloration jaune, tandis que les ions ferreux donnent une coloration bleu-vert plus prononcée. Toutes autres considérations restant égales, ce sont les ions Fe^{2+} qui sont responsables de l'absorption dans le domaine infrarouge et qui conditionnent ainsi la transmission énergétique totale TE.

Les effets des différents autres agents colorants envisagés individuellement, pour l'élaboration d'un verre sont les suivants (selon "Le Verre" de H. Scholze - traduit par J. Le Dû - Institut du Verre - Paris):

Cobalt: Le groupe $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4$ produit une coloration bleu intense avec une longueur d'onde dominante quasi opposée à celle donnée par le chromophore fer-sélénium.

Chrome: La présence du groupe $\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6$ donne naissance à des bandes d'absorption à 650 nm et donne une couleur vert clair. Une oxydation plus poussée donne naissance au groupe $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4$ qui provoque une bande d'absorption très intense à 365 nm et donne une coloration jaune.

Cérium: La présence des ions cérium dans la composition permet d'obtenir une forte absorption dans le domaine ultra violet. L'oxyde de cérium existe sous deux formes: Ce^{IV} absorbe dans l'ultra violet autour de 240 nm et Ce^{III} absorbe dans l'ultra violet autour de 314 nm.

Sélénium: Le cation Se^{4+} n'a pratiquement pas d'effet colorant,

tandis que l'élément non chargé SeO donne une coloration rose. L'anion Se^{2-} forme un chromophore avec les ions ferriques présents et confère de ce fait une couleur brun-rouge au verre.

5 Vanadium: Pour des teneurs croissantes en oxydes alcalins, la couleur vire du vert à l'incolore, ce qui est provoqué par l'oxydation du groupe $\text{V}^{\text{III}}\text{O}_6$ en $\text{V}^{\text{V}}\text{O}_4$.

Manganèse: apparaît dans le verre sous forme de $\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}_6$ pratiquement incolore. Les verres riches en alcalin présentent toutefois une couleur violette à cause du groupe $\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_6$.

10 Titane: Le TiO_2 dans les verres leur donne une coloration jaune. Pour de grandes quantités on peut même obtenir par réduction le groupe $\text{Ti}^{\text{III}}\text{O}_6$ qui colore en violet, voire en marron.

Les propriétés énergétiques et optiques d'un verre contenant plusieurs agents colorants résultent donc d'une interaction complexe entre ceux-ci.
15 En effet, ces agents colorants ont un comportement qui dépend fortement de leur état d'oxydation et donc de la présence d'autres éléments susceptibles d'influencer cet état.

Le verre coloré selon l'invention peut comprendre une quantité de colorant TiO_2 pouvant aller jusqu'à 1 % et même 2% en poids. Ce colorant, en
20 combinaison avec le ou les colorants requis par l'invention, permet d'obtenir des teintes particulières pour des applications spécifiques. Il présente aussi un intérêt particulier pour réduire la transmission du rayonnement ultraviolet au travers du verre.

Toutefois, le verre selon l'invention comprend de préférence moins
25 de 0.1 % en poids de TiO_2 . Une quantité plus élevée de TiO_2 risque de conférer une coloration jaune qui va à l'encontre de la nuance recherchée ici. En fait la quantité de colorant TiO_2 contenue dans le verre selon l'invention ne sera de préférence présente qu'à titre d'impuretés, sans ajout délibéré.

Le verre coloré selon l'invention peut aussi comprendre une
30 quantité de colorant CeO_2 pouvant aller jusqu'à 0.5 % et même 2% en poids. Ce colorant est avantageux en ce sens qu'il permet de réduire la transmission du rayonnement ultraviolet au travers du verre.

De préférence, le verre selon l'invention contient moins de 0.1 % en
35 poids de CeO_2 parmi ses agents colorants. Cet élément a tendance à entraîner un déplacement de la longueur d'onde dominante vers le vert, ce qui est va à l'encontre de la teinte préférée. De plus, le Ce est un élément très onéreux et son utilisation même dans des quantités ne dépassant pas 1 % en poids de CeO_2 dans

le verre peut entraîner un doublement de prix de revient des matières premières nécessaires à sa fabrication.

Le verre coloré selon l'invention comprend de préférence au maximum 0.005 % de Co. Une quantité trop élevée de Co est défavorable à l'obtention d'une sélectivité SE élevée.

Avantageusement, le verre selon l'invention ne contient pas plus de 0.13 % de MnO₂ parmi ses agents colorants. MnO₂ présente un caractère oxydant qui risque d'induire une nuance verte en modifiant l'état rédox du fer, s'il est utilisé en quantité plus élevée.

Il est également souhaitable que ce verre ne contienne pas de composés fluorés parmi ses agents colorants ou du moins que ceux-ci ne représentent pas plus de 0.2 % en poids du verre. En effets, ces composés entraînent des rejets du four très nuisibles à l'environnement et sont de plus hautement corrosifs vis-à-vis des blocs de matériaux réfractaires qui tapissent l'intérieur dudit four.

D'autre part, on préfère que le verre selon l'invention soit obtenu à partir d'un mélange de constituants principaux formateurs de verre offrant concentration en MgO de plus de 2 % car ce composé favorise la fusion desdits constituants.

Dans des formes préférées de l'invention, le verre comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe₂O₃:

	Fe ₂ O ₃	0.27 - 0.4 %
	FeO	0.10 - 0.20 %
25	Co	0.0001 - 0.0035 %
	Cr ₂ O ₃	0 - 0.025 %
	V ₂ O ₅	0 - 0.0450 %

et présente les propriétés optiques suivantes:

	70.5 % < TLA4 < 85 %
30	40 % < TE4 < 60 %
	P > 3 %
	λD ≤ 492 nm.

Des verres présentant de telles caractéristiques sont particulièrement adaptés à un grand nombre d'applications automobiles, en particulier des pare-brise, et architecturales. Les propriétés optiques obtenues correspondent à des produits sélectifs, c'est à dire présentant pour un niveau de transmission lumineuse donnée, un niveau de transmission énergétique faible, ce qui limite l'échauffement

des volumes délimités par des vitrages fabriqués à base de tels verres. La pureté de transmission ainsi définie est également adéquate pour de telles applications.

Le verre coloré selon l'invention forme de préférence un vitrage pour automobile. Il peut par exemple être avantageusement utilisé en tant que
5 vitre latérale ou en tant que pare-brise de véhicule.

Le verre selon l'invention peut être revêtu 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
10 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 colorants ne sont pas nécessairement ajoutés dans la forme indiquée, mais cette manière de donner les quantités d'agents colorants ajoutées, en équivalents dans les formes indiquées, répond à la pratique courante. En
15 pratique, le fer est ajouté sous forme de potée, le cobalt est ajouté 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 est ajouté sous forme de bichromate tel que $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Le cérium est introduit sous forme d'oxyde ou de carbonate. Quant au vanadium, on l'introduit sous forme d'oxyde ou de vanadate de sodium. Le sélénium, lorsqu'il est présent, est ajouté sous forme
20 élémentaire ou sous forme de sélénite tel que Na_2SeO_3 ou ZnSeO_3 .

D'autres éléments sont parfois présents en tant qu'impuretés 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, mais lorsque ces impuretés ne confèrent pas au verre des propriétés se situant hors des limites
25 définies ci-dessus, ces verres sont considérés comme conformes à la présente invention. La présente invention sera illustrée par les exemples spécifiques de propriétés optiques et de compositions qui suivent.

EXEMPLES 1 à 52

Le tableau I donne à titre indicatif et non limitatif la composition de
30 base du verre ainsi que les constituants de la charge vitrifiable à fondre pour produire les verres selon l'invention. Il est bien entendu qu'un verre possédant les mêmes propriétés optiques et énergétiques peut être obtenu avec une composition de base ayant des quantités d'oxydes comprises dans les gammes de pourcentages en poids données au début de la présente description. Le tableau II
35 donne les proportions en agents colorants et les propriétés optiques de verres selon l'invention. Les proportions susmentionnées sont déterminées par

fluorescence X du verre et converties en l'espèce moléculaire indiquée.

Dans le tableau II, il apparaît clairement que l'invention fournit un choix de verres colorés à haute transmission lumineuse de teinte bleue prononcée, par exemple 76.6 % de TLA4 à une longueur d'onde dominante $\lambda_D = 487.5$ avec une pureté P de 7.3 % (exemple N° 1), présentant une sélectivité SE élevée (1.4 pour l'exemple 1). Ces verres, particulièrement utiles en tant que vitrages automobiles, possèdent un aspect esthétique très agréable.

Pour l'exemple N° 28, l'indice général de rendu des couleurs R_a pour un verre de 4 mm, a été mesuré, selon la norme européenne EN410, à 92.2%, ce qui est considéré comme un très bon rendu des couleurs et donne une perception très fidèle de la couleur observée au travers du verre.

Le mélange vitrifiable peut, si nécessaire, contenir un agent réducteur tel que du coke, du graphite ou du laitier ou un agent oxydant tel que du nitrate. Dans ce cas, les proportions des autres matériaux sont adaptées afin que la composition du verre demeure inchangée.

TABLEAU I

Analyse du verre de base		Constituants du verre de base	
SiO ₂	71.5 à 71.9 %	Sable	571.3
Al ₂ O ₃	0.8 %	Feldspath	29.6
CaO	8.8 %	Chaux	35.7
MgO	4.2 %	Dolomie	167.7
Na ₂ O	14.1 %	Na ₂ CO ₃	189.4
K ₂ O	0.1 %	Sulfate	5.0
SO ₃	0.05 à 0.45 %		

TABLEAU II

N° ex.	Fe ₂ O ₃ (%)	Co (ppm)	V ₂ O ₅ (ppm)	Cr ₂ O ₃ (ppm)	Se (ppm)	FeO (%)	Rédox (%)	TLA4 (%)	TE4 (%)	TUV4 (%)	SE	λ _D (nm)	P (%)
1	0.35	12	10	6		0.120	38.0	76.6	54.8	36.5	1.40	487.5	7.3
2	0.40	8		6		0.126	35.0	77.5	55.0	34.3	1.41	489.6	5.8
3	0.35	14	50	50		0.111	35.0	76.2	55.9	36.2	1.36	489.4	6.4
4	0.38	11	0	0		0.120	35.0	77.3	55.6	35.1	1.39	488.2	6.4
5	0.38	5	7	5		0.135	40.0	77.3	53.2	35.6	1.45	489.3	6.6
6	0.38	10		6		0.120	35.0	77.5	55.7	35.1	1.39	488.7	6.2
7	0.38	0	2	3		0.113	33.0	81.1	57.8	34.9	1.40	493.6	3.7
8	0.38	13		6		0.110	32.0	77.7	57.3	34.9	1.36	488.3	5.9
9	0.40	11		6		0.115	32.0	77.7	56.6	34.1	1.37	489.2	5.6
10	0.30	15		203		0.108	39.8	73.3	53.5	40.7	1.37	493.6	6.7
11	0.37	1	5	3		0.141	42.3	77.8	52.3	38.0	1.49	489.9	6.5
12	0.36	5	200	2		0.123	38.0	77.8	54.8	38.1	1.42	490.4	5.7
13	0.28	28		250		0.087	34.6	71.1	55.9	41.1	1.27	492.6	7.1
14	0.27	35	410	3		0.093	38.1	70.7	55.5	41.8	1.28	484.0	11.1
15	0.33	8	210	105		0.134	45.2	73.6	50.2	39.8	1.46	491.9	7.4
16	0.29	14	75	135		0.098	37.5	75.5	56.0	40.9	1.35	492.2	6.1
17	0.35	21				0.146	46.4	71.1	48.8	39.1	1.46	485.3	11.6
18	0.35	24	2	98		0.123	39.5	71.3	52.1	38.9	1.37	488.0	9.2
19	0.37	11				0.183	55.0	70.5	43.5	38.9	1.62	486.5	12.1
20	0.37	4			3	0.171	52.0	72.9	45.9	38.9	1.59	488.9	7.8
21	0.38	1			7	0.196	57.2	70.4	41.8	38.6	1.68	491.4	6.0
22	0.37	4			9	0.179	54.3	70.3	43.8	39.0	1.61	493.0	4.4
23	0.35	18			6	0.132	42.0	71.8	51.2	38.8	1.40	487.8	5.6
24	0.35	21			9	0.123	39.0	71.1	52.4	38.6	1.36	489.7	3.2
25	0.31	14		58		0.101	36.0	76.9	57.0	40.0	1.35	488.9	6.5
26	0.38	11		25		0.117	34.5	77.2	55.9	37.3	1.38	489.3	6.0
27	0.38	16				0.106	31.0	77.2	57.7	36.8	1.34	487.2	6.2
28	0.38	14				0.116	34.3	77.6	58.0	37.2	1.34	488.1	6.1
29	0.37	12				0.127	38.0	76.9	56.0	37.7	1.37	487.9	6.8
30	0.37	8				0.132	40.0	77.4	55.3	38.0	1.40	488.7	6.6
31	0.36	10				0.125	39.0	77.5	56.2	38.4	1.38	488.2	6.6
32	0.36	11	256			0.112	35.0	77.8	58.3	38.1	1.33	489.9	5.4
33	0.35	18	301	43		0.120	38.0	74.0	55.5	38.5	1.33	489.3	7.1
34	0.32	22	150	83		0.121	42.0	72.1	53.7	40.0	1.34	488.4	8.8
35	0.37	12				0.183	55.0	70.9	45.4	38.9	1.56	486.7	11.7
36	0.36	21		75		0.188	58.0	66.3	42.3	39.6	1.57	487.1	13.6
37	0.38	28		89		0.169	50.0	66.5	45.9	38.4	1.45	487.0	12.6
38	0.38	28	451			0.172	51.0	66.2	45.7	38.5	1.45	485.9	13.1
39	0.38	23	380	25		0.176	52.0	67.1	45.3	38.5	1.48	487.0	12.2
40	0.36	23	150	182		0.178	55.0	64.7	42.8	39.3	1.51	489.9	12.0
41	0.36	25	125	220		0.191	59.0	62.2	39.8	39.6	1.56	489.9	13.2
42	0.36	25	220	75		0.156	48.0	68.0	48.0	38.9	1.42	487.6	11.2
43	0.37	21	160	98		0.150	45.0	69.8	49.7	38.2	1.41	489.2	9.5
44	0.38	24	155			0.154	45.0	70.2	49.9	37.8	1.41	485.9	11.0
45	0.36	23		202		0.188	58.0	63.8	40.9	39.6	1.56	489.6	12.9

N° ex.	Fe ₂ O ₃ (%)	Co (ppm)	V ₂ O ₅ (ppm)	Cr ₂ O ₃ (ppm)	Se (ppm)	FeO (%)	Rédox (%)	TLA4 (%)	TE4 (%)	TUV4 (%)	SE	λ _D (nm)	P (%)
46	0.35	35		354		0.15	48.0	61.8	45.2	39.5	1.37	492.3	11.0
47	0.25	41		383		0.11	47.0	62.4	48.9	43.3	1.28	491.5	11.3
48	0.26	51		345		0.09	38.0	63.0	53.6	42.2	1.17	489.9	11.1
49	0.24	38	748			0.08	35.0	71.4	60.0	42.8	1.19	484.4	9.7
50	0.28	33	710			0.11	45.0	68.4	52.5	41.9	1.30	485.3	11.7
51	0.24	25	950			0.08	38.0	73.5	59.0	43.0	1.25	487.4	7.6
52	0.32	18	843			0.14	48.0	70.3	50.2	40.4	1.40	488.3	9.5

REVENDEICATIONS

1. Verre coloré sodocalcique à haute transmission lumineuse composé de constituants principaux formateurs de verre et d'agents colorants, caractérisé en ce qu'il comprend une quantité de fer totale, exprimée sous forme d'oxyde Fe_2O_3 , qui ne dépasse pas 0.4 % en poids, en ce qu'il présente un rapport rédox d'au moins 30 % avec une teneur en FeO d'au moins 0.08% en poids et en ce qu'il comprend au total au moins 0.0005 % et au plus 1.5 % en poids d'au moins un des colorants suivants selon les pourcentages en poids respectifs indiqués :
- | | | |
|----|-------------------------|---------------|
| 10 | Cr_2O_3 | 0 à 0.05 % |
| | V_2O_5 | 0 à 0.1 % |
| | Co | 0 à 0.01 % et |
| | Se | 0 à 0.001 %. |
2. Verre coloré selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente une transmission lumineuse (TLA4) supérieure ou égale à 70 %.
- 15 3. Verre coloré selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il présente une transmission lumineuse (TLA4) supérieure ou égale à 72 %.
4. Verre coloré selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il présente une transmission lumineuse (TLA4) supérieure ou égale à 75 %.
- 20 5. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que sa teinte en transmission présente une longueur d'onde dominante (λ_D) inférieure à 494 nm.
6. Verre coloré selon la revendication 5, caractérisé en ce que sa teinte en transmission présente une longueur d'onde dominante (λ_D) inférieure à 492 nm.
- 25 7. Verre coloré selon la revendication 6, caractérisé en ce que sa teinte en transmission présente une longueur d'onde dominante (λ_D) inférieure à 490 nm.
8. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que sa teinte en transmission présente une pureté d'excitation (P) supérieure à 3 % et de préférence supérieure à 5 %.
- 30 9. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il présente une sélectivité (SE) supérieure ou égale à 1.2.
10. Verre coloré sodocalcique bleu à haute transmission lumineuse composé de constituants principaux formateurs de verre et d'agents colorants, caractérisé en ce qu'il comprend une quantité de fer totale, exprimée
- 35

sous forme d'oxyde Fe_2O_3 , qui ne dépasse pas 0.4 % en poids, en ce que sa teinte en transmission présente une longueur d'onde dominante (λ_D) inférieure 494 nm avec une transmission lumineuse (TLA4) supérieure à 66 %, une pureté d'excitation (P) supérieure à 3 % et une sélectivité (SE) supérieure à 1.2.

5 11. Verre coloré selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il présente une transmission lumineuse (TLA4) supérieure ou égale à 70 %.

12. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce qu'il présente un rapport rédox d'au moins 30 %.

10 13. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un des colorants suivants, selon les pourcentages en poids respectifs indiqués :

Cr_2O_3	0 à 0.05 %
V_2O_5	0 à 0.1 %
Co	0 à 0.01 % et
Se	0 à 0.001 %.

15

14. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend moins de 0.1 % en poids de TiO_2 .

15. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend moins de 0.1% en poids de CeO_2 .

20

16. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend au maximum 0.005 % en poids de Co.

17. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il comprend plus de 2 % en poids de MgO .

25

18. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

Fe_2O_3	0.27 - 0.4 %
FeO	0.10 - 0.20 %
Co	0.0001 - 0.0035 %
Cr_2O_3	0 - 0.025 %
V_2O_5	0 - 0.0450 %

30

et présente les propriétés optiques suivantes:

$$70.5 \% < \text{TLA4} < 85 \%$$

$$40 \% < \text{TE4} < 60 \%$$

35

$$P > 3 \%$$

$$\lambda_D \leq 492 \text{ nm.}$$

19. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'il forme un vitrage pour 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 7834
BE 20000240

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
X	EP 0 820 964 A (PILKINGTON PLC) 28 janvier 1998 (1998-01-28) * revendications; exemple 17 * ---	1-19	C03C3/087 C03C4/02 C03C4/08
X	EP 0 565 882 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 20 octobre 1993 (1993-10-20) * revendications; exemples 3-8,13,14; tableaux 1,2 * ---	1,2,8, 14,16, 17,19	
X	EP 0 561 337 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 22 septembre 1993 (1993-09-22) * revendications; exemples 11,15; tableaux 1,2 * ---	1-3,8, 14,16, 17,19	
X	US 5 851 940 A (BOULOS EDWARD NASHED ET AL) 22 décembre 1998 (1998-12-22) * revendications; exemple 26; tableau VII * ---	1,5-8, 14,15, 17,19	
X	FR 2 738 239 A (GLAVERBEL) 7 mars 1997 (1997-03-07) * revendications; exemple 38; tableaux * ---	10,11, 13-17,19	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7) C03C
E	WO 00 50352 A (FOGUENNE MARC ;GLAVERBEL (BE); COSTER DOMINIQUE (BE); DELMOTTE LAU) 31 août 2000 (2000-08-31) * revendications; exemple 8; tableaux * ---	10,11, 13-17,19	
E	EP 1 000 910 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 17 mai 2000 (2000-05-17) * revendications; exemple 3; tableau 1 * --- -/--	1,8,9, 14,16, 17,19	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 décembre 2000		Van Bommel, L	
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	

1
EPO FORM 1503 03.92 (F04C48)



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 7834
BE 20000240

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
A	EP 0 653 386 A (PPG INDUSTRIES INC) 17 mai 1995 (1995-05-17) * revendications; exemples; tableaux * -----	1-19	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 décembre 2000		Van Bomme1, L	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 03 82 (P04C48)

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

B0 7834
BE 20000240

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.

14-12-2000

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0820964	A	28-01-1998	JP 10101367 A	21-04-1998
EP 0565882	A	20-10-1993	JP 5270855 A JP 6227839 A DE 69311197 D DE 69311197 T US 5364820 A	19-10-1993 16-08-1994 10-07-1997 18-09-1997 15-11-1994
EP 0561337	A	22-09-1993	JP 6040741 A JP 6234543 A US 5380685 A	15-02-1994 23-08-1994 10-01-1995
US 5851940	A	22-12-1998	CN 1263511 T EP 0994826 A WO 9902461 A	16-08-2000 26-04-2000 21-01-1999
FR 2738239	A	07-03-1997	LU 88652 A BE 1009753 A CZ 9602610 A DE 19636300 A ES 2128952 A GB 2304710 A, B IT T0960720 A PL 315935 A PT 101912 A, B	04-10-1996 01-07-1997 13-05-1998 13-03-1997 16-05-1999 26-03-1997 02-03-1998 17-03-1997 30-04-1997
WO 0050352	A	31-08-2000	EP 1031543 A AU 3552500 A	30-08-2000 14-09-2000
EP 1000910	A	17-05-2000	JP 2000143287 A	23-05-2000
EP 0653386	A	17-05-1995	AU 666830 B AU 7767394 A BR 9404459 A CA 2135822 A CN 1108624 A, B JP 8048540 A KR 9708985 B NZ 264881 A US 6114264 A	22-02-1996 08-06-1995 11-07-1995 17-05-1995 20-09-1995 20-02-1996 03-06-1997 26-09-1995 05-09-2000