

## (12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 47010 B1** (51) Cl. internationale : **C03C 17/34; E06B 3/66; C03C 17/36**
- (43) Date de publication : **30.11.2020**

- 
- (21) N° Dépôt : **47010**
- (22) Date de Dépôt : **20.03.2018**
- (30) Données de Priorité : **21.03.2017 EP 17161976.0**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/EP2018/057010 20.03.2018**
- (71) Demandeur(s) : **AGC GLASS EUROPE, Avenue Jean Monnet, 4 1348 Louvain-La-Neuve (BE)**
- (72) Inventeur(s) : **DUMONT, Jacques ; MAHIEU, Stijn**
- (74) Mandataire : **IP-TOP NOTCH**

---

(54) Titre : **VITRAGE DE CONTRÔLE SOLAIRE**

- (57) Abrégé : L'invention porte sur des vitrages transparents de contrôle solaire à faible transmission lumineuse, caractérisé par une esthétique agréable, une bonne durabilité et une bonne résistance aux traitements thermiques. L'esthétique agréable couvre tous les aspects que ce soit la teinte aussi bien en transmission, qu'en réflexion intérieure et extérieure. Le vitrage de l'invention est caractérisé par la présence d'un empilage multicouche comprenant au moins deux absorbants dont au moins un des deux présente un caractère essentiellement. Dans un second mode de réalisation l'empilage comprend au moins deux absorbants dont au moins un est métallique et au moins comprend soit le nitrure, soit le carbure, soit le borure d'un métal. Dans tous les modes de réalisation, chaque absorbant est encadré par des revêtements diélectriques.

**ABRÉGÉ****Vitrage de contrôle solaire**

L'invention porte sur des vitrages transparents de contrôle solaire à faible transmission lumineuse, caractérisé par une esthétique agréable, une bonne durabilité et une bonne résistance aux traitements thermiques. L'esthétique agréable couvre tous les aspects que ce soit la teinte aussi bien en transmission, qu'en réflexion intérieure et  
5 extérieure. Le vitrage de l'invention est caractérisé par la présence d'un empilage multicouche comprenant au moins deux absorbants dont au moins un des deux présente un caractère essentiellement. Dans un second mode de réalisation l'empilage comprend au moins deux absorbants dont au moins un est métallique et au moins comprend soit le nitrure, soit le carbure, soit le borure d'un métal. Dans tous les modes  
10 de réalisation, chaque absorbant est encadré par des revêtements diélectriques.

## Vitrage de contrôle solaire

### 1. Domaine de l'invention

Le domaine de l'invention est celui des vitrages transparents munis d'un système de couches apte à conférer des propriétés de contrôle solaire, ne contenant pas d'argent. De tels vitrages peuvent être utilisés pour des vitrages monolithiques, multiples ou feuilletés, dans l'automobile, le bâtiment ou dans certaines applications domestiques.

Le système de couches comprend généralement au moins une couche fonctionnelle destinée à absorber et / ou réfléchir une partie des rayonnements solaires, ainsi que des revêtements constitués de diélectriques situés de part et d'autre de chaque couche fonctionnelle.

Typiquement, les matériaux constitutifs de la couche fonctionnelle sont des métaux tels que le Ni, le Cr, le W, le Ti, le Nb, le Zr, le Ta, le Hf, le V, le Co, le Mo, l'Al, et les alliages qu'ils peuvent composer, ainsi que leur nitrures, carbures ou borures. Un matériau pourra remplir le rôle d'absorbant au sens de l'invention dès lors que son coefficient d'extinction moyen  $k$ , pour la gamme visible dont la longueur d'onde va de 380 nm à 780 nm est supérieur à 0,5.

Les revêtements diélectriques entourant la couche fonctionnelle peuvent remplir divers rôles, comme l'optimisation des propriétés optiques (transmission lumineuse, réflexion, coloration,...), l'amélioration de la durabilité et de la résistance de l'empilage multicouche aux agressions (mécaniques et/ou chimiques), la protection (barrière à la migration d'ions, barrière à l'oxygène...), l'aide à la croissance des couches métalliques (cristallisation), l'amélioration de la résistance aux traitements thermiques... Les revêtements diélectriques peuvent être simples ou multiples. Les matériaux constitutifs des diélectriques généralement utilisés sont choisis parmi les oxydes, les nitrures et les oxynitrures des métaux tels que le Zn, le Sn, le Si, l'Al, le Zr, le Ti ainsi que leurs mélanges.

Ajuster la nature et l'épaisseur des couches fonctionnelles et diélectriques permet d'adapter les propriétés du vitrage en fonction de son utilisation finale. Dans le cas des couches pour le contrôle solaire, il faut que le vitrage qui le porte soit apte à prévenir l'échauffement de l'intérieur d'un habitacle de véhicule ou d'une  
5 pièce de bâtiment tout en maintenant un certain nombre de caractéristiques optiques telles la transmission lumineuse, la réflexion intérieure et extérieure, l'esthétique du vitrage (teinte) sans négliger la durabilité du revêtement. Certaines ou toutes les caractéristiques mentionnées juste avant peuvent faire l'objet d'une réglementation nationale très stricte liée à l'utilisation finale.

10 En ce qui concerne l'aspect esthétique, la présence des systèmes de couches peut poser des problèmes de couleur. Le plus souvent les constructeurs demandent que les vitrages offrent aussi bien en transmission qu'en réflexion une coloration aussi neutre que possible et donc d'apparence grise ou bronze. Des tons légèrement verts ou bleutés sont aussi possibles. Les systèmes de couches, et en  
15 particulier les natures, indices et épaisseurs des revêtements diélectriques encadrant la ou les couches fonctionnelles sont choisis, notamment pour maîtriser ces teintes.

Par ailleurs, l'utilisation de ces vitrages dans les bâtiments ou l'automobile suppose aussi que dans certains cas, ils soient soumis à des traitements thermiques comme la trempe pour des raisons de sécurité dans le bâtiment ou le  
20 bombage pour la mise en forme dans l'automobile. Appliquer les couches après le traitement thermique est une démarche qui est techniquement plus difficile et plus coûteuse. Le système de couches est donc de préférence appliqué avant le traitement thermique et doit ensuite être soumis à des conditions de température qui dépassent généralement 600°C, et ce pendant plusieurs minutes. De plus en plus, les utilisateurs  
25 finaux demandent que la teinte du verre qui a subi un traitement thermique ne puisse être distinguée de la teinte originale et que dans tous les cas cette teinte soit agréable à l'œil. Il est donc nécessaire que le système de couche soit apte à supporter un traitement thermique sans que ses propriétés mécaniques ou optiques ne soient altérées. Etant donné que les couches métalliques sont susceptibles d'être oxydées au

cours du traitement thermique, les diélectriques qui entourent la couche fonctionnelle doivent être judicieusement choisis pour la protéger en cas de traitement thermique.

Définitions : Dans la suite de la description et pour les revendications,

- Par verre ou substrat verrier, on entend désigner un verre inorganique  
5 d'épaisseur supérieure ou égale à 0,5 mm et inférieure ou égale à 20 mm, préférentiellement supérieure ou égale à 1,5 mm et inférieure ou égale à 15 mm, comprenant du silicium comme l'un des constituants indispensables à la matière vitreuse. On préfère les verres silico-sodo-calciques clairs ou extra-clairs à bas taux de fer. Plus particulièrement, on utilise un verre « float » ordinaire clair non teinté de 6 mm  
10 d'épaisseur. Pour un tel verre, en l'absence de couche, la transmission lumineuse dans le domaine du visible se situe approximativement à 90 % et la réflexion à 8 %.

- Les propriétés de transmission visible,  $T_v$ , et de réflexion vers l'extérieur  $L_{Rout}$  et l'intérieur  $L_{Rint}$ , sont données pour un illuminant D65 sous 2° conformément à la norme EN410.

15 - Sauf mention contraire, les épaisseurs renseignées pour les couches sont des épaisseurs géométriques et sont exprimées en nm.

- Sauf mention contraire, lorsqu'une gamme de valeurs est donnée, il faut comprendre que cette gamme inclut les valeurs limites renseignées.

- Par « empilage multicouche transparent », on entend une succession de couches  
20 comprenant au moins une couche fonctionnelle et des diélectriques entourant la(les)dite(s) couche(s) fonctionnelle(s), l'ensemble étant déposé sur un substrat transparent, lequel substrat présente avec son empilage multicouches une transmission lumineuse dans le visible ( $T_v$ ) supérieure à 2,5 %, de préférence supérieure à 5 % et encore plus préférentiellement supérieure à 8 %.

25 - Par « couche fonctionnelle absorbante », aussi nommée ici « absorbant » ou « couche absorbante », on entend une couche qui absorbe une partie du rayonnement solaire et qui consiste essentiellement en une matière dont le coefficient d'extinction

spectrale  $k(\lambda)$  est supérieur à zéro sur l'ensemble du domaine des longueurs d'ondes du visible (380-780 nm). Le coefficient d'extinction moyen  $k$  de cette matière, pour la gamme visible dont la longueur d'onde va de 380 nm à 780 nm, est d'au moins 0,5, de préférence supérieur à 1 et avantageusement supérieur à 2,6. La couche fonctionnelle absorbante peut être un métal ou un nitrure par exemple, TiN, CrN ou tout autre nitrure absorbant, elle peut aussi être un carbure ou un borure, pour autant qu'elle respecte la condition sur la valeur du coefficient d'extinction  $k$ .

- Par « revêtement diélectrique transparent », on entend un revêtement diélectrique ayant un coefficient d'extinction  $k$  d'au plus 0,2. Les matériaux diélectriques utilisés sont choisis parmi les oxydes, les nitrures, les oxynitrures des métaux tels que le Zn, le Sn, le Si, l'Al, le Zr, le Ti et leurs mélanges. Par matériau diélectrique, on entend également des couches dopées avec au moins un autre élément, contenant jusqu'à environ maximum 40 % poids de cet autre élément, ces dernières présentant des propriétés diélectriques ne différant en pratique pas des couches consistant en ledit matériau diélectrique non dopé. Ainsi par exemple, lorsque la couche est en nitrure ou oxyde de silicium celle-ci peut contenir jusqu'à 10 % en poids d'aluminium (par exemple, des couches déposées par procédé de pulvérisation cathodique à partir d'une cible de silicium contenant jusqu'à 10 % poids d'aluminium). Les revêtements diélectriques selon l'invention peuvent en outre être constitués de plusieurs couches individuelles comprenant ces mêmes matériaux. Les couches diélectriques peuvent être déposées par pulvérisation cathodique, elles peuvent aussi être déposées par la technique bien connue appelée PECVD (« Plasma-Enhanced Chemical Vapor Déposition » ou dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma).

- Par « nature essentiellement métallique », on entend les caractéristiques généralement admises pour définir un métal. Cette couche essentiellement métallique peut toutefois être légèrement nitrurée, oxydée ou carbonée, sans perdre son caractère métallique de base à condition que le pourcentage atomique d'azote ou d'oxygène soit inférieur à 20 %, de préférence inférieur à 15 % et idéalement inférieur à 10 %. En effet, l'atmosphère lors du dépôt de cette couche métallique peut être constituée de gaz noble pur, par exemple 100 % d'argon, ou l'atmosphère peut, en plus du gaz noble, contenir

un peu d'azote ou d'oxygène provenant de manière non-intentionnelle des zones de dépôt voisines.

- Généralement aussi, les systèmes de couches décrits sont déposés sur la face du verre tournée vers l'intérieur du bâtiment ou de l'habitacle du véhicule ou le cas échéant, vers l'espace entre deux verres constituant un vitrage multiple de manière à les protéger au maximum des agressions mécaniques et chimiques. Dans le cas d'un verre laminé pour l'automobile, la face du verre portant le système de couche peut être orienté vers l'intérieur ou vers l'extérieur de l'habitacle selon les cas. Cela signifie que lorsque l'on mentionne une propriété côté couche, il y a lieu de vérifier sur quelle face est déposé le système multicouche et par conséquent quel côté est impacté par ladite propriété, c'est-à-dire l'intérieur ou l'extérieur, sachant que lorsque l'on parle de l'intérieur, il s'agit de l'intérieur du bâtiment ou de l'habitacle et inversement, lorsque l'on parle de l'extérieur, il s'agit de l'extérieur du bâtiment ou de l'habitacle.

## 2. Solutions de l'art antérieur

Aujourd'hui, une demande existe pour obtenir des vitrages avec un contrôle solaire dont la transmission lumineuse n'est pas supérieure à 14 % et la réflexion à l'intérieure du bâtiment ou de l'habitacle est inférieure à 15 %, tout en maintenant une esthétique acceptable. Pour satisfaire la première condition, c'est-à-dire avoir une transmission lumineuse assez basse, pour un même matériau, les possibilités sont soit d'augmenter l'épaisseur de la couche absorbante, soit de mettre plusieurs couches absorbantes.

La demande de brevet WO2002090281A2 décrit un substrat portant une couche fonctionnelle absorbante entourée de nitrure de silicium, caractérisée d'une part par une transmission lumineuse faible et d'autre part par le fait que lorsque le substrat est soumis à un traitement thermique, la teinte en réflexion côté verre varie peu ( $\Delta E^*_{RG} < 5$ ). WO2002090281A2 explique, contre-exemples à l'appui, que la coloration est plus stable au traitement thermique si la couche absorbante est nitrurée pendant le dépôt. WO2006134335A1 montre la même tendance de stabilisation des couleurs lors d'un traitement thermique, dès que la couche absorbante métallique est

nitrurée dans le cas de systèmes de couches permettant une transmission lumineuse sensiblement plus élevée. Selon WO2002090281A2, un absorbant nitruré présente une meilleure résistance mécanique et chimique. La transmission lumineuse assez basse (< 15 %) ne peut ici être obtenue qu'en augmentant l'épaisseur de la couche absorbante.

5 Si WO2002090281A2 décrit une bonne coloration en réflexion côté verre et une bonne stabilité de cette couleur avant et après traitement thermique, la teinte en réflexion côté couche correspond à des valeurs de  $b^*_{RC}$  comprises entre 19,93 et 22,32 sans traitement thermique ( $a^*_{RC}$  : -0,54-0,32), des valeurs de  $b^*_{RC}$  comprises entre 11,42 et 17,86 après traitement thermique ( $a^*_{RC}$  : -0,01-1,12) et des différences très importantes  $\Delta E^*_{RC}$

10 (supérieures à 15). Ceci signifie que la coloration côté couche présente un aspect jaunâtre et n'est pas stable au traitement thermique.

Toujours dans le domaine des vitrages ayant une transmission lumineuse faible, la demande de brevet US20120177899A1 propose un système avec deux couches fonctionnelles absorbantes moins épaisses pour améliorer l'esthétique.

15 US20120177899A1 divulgue l'utilisation de nitrures métalliques et tous les exemples présentés ont une transmission lumineuse supérieure à 20 %. Aucune information n'est donnée sur la couleur côté film et sans donner de réelles valeurs, US20120177899A1 mentionne que son empilage présente une bonne stabilité des teintes après un traitement thermique.

20 La demande WO2014170613A1 vise à obtenir un vitrage à contrôle solaire avec une transmission lumineuse basse, une réflexion interne très basse, une esthétique plaisante et une bonne résistance aux traitements thermiques. Augmenter l'épaisseur de l'absorbant aurait pour conséquence d'augmenter aussi la réflexion lumineuse. La solution proposée est un revêtement qui comporte deux couches

25 absorbantes métalliques séparées par une couche intermédiaire de nitrure de silicium (SiN) dont l'épaisseur doit être inférieure à 45 nm. Une première couche de nickel de 8 nm et une seconde de 7 nm permettent d'obtenir une transmission lumineuse de 32 % et une coloration en réflexion intérieure caractérisée par un  $b^*$  de -33 pour autant que le diélectrique intermédiaire reste suffisamment mince.



Dès lors, aucune solution de l'art antérieur ne donne le moyen adéquat pour obtenir un système de couches à contrôle solaire, stable aux traitements thermiques et présentant à la fois une transmission lumineuse basse, un niveau de réflexion intérieure bas ( $L_{Rint} < 15 \%$ ), une réflexion extérieure agréable ( $L_{Rout}$  compris entre 10 et 40 %) et des teintes neutres en transmission et en réflexion intérieure. C'est précisément le problème que l'invention se propose de résoudre.

### 3. Objectifs de l'invention

L'invention a notamment pour objectif de pallier aux inconvénients de l'art antérieur. Plus particulièrement, l'invention vise à obtenir un vitrage de contrôle solaire dont la transmission lumineuse est comprise entre 5 et 20 %, de préférence entre 8 et 14 %, dont la réflexion intérieure est inférieure ou égale à 15 %, de préférence inférieure à 11 % et dont la réflexion extérieure est au moins égal à 10 %, de préférence comprise entre 15 % et 25 %, ces valeurs étant basées sur le paramètre optique « Y » tel que défini dans le système CIELAB. Pour satisfaire aux critères d'esthétique, l'invention propose un système de couches dont l'ajustement des épaisseurs permet d'obtenir un vitrage présentant une réflexion extérieure ayant des paramètres colorimétriques spécifiques pour chaque teinte que l'on veut obtenir. A titre d'exemples préférentiels, le tableau I, renseigne les paramètres colorimétriques choisis pour obtenir un vitrage qui ait une réflexion extérieure bleue, verte, bronze ou grise. Ces couleurs sont les couleurs classiques fréquemment demandées par les architectes.

Tableau I

Couleur en réflexion extérieure	Paramètres colorimétriques préférés		Paramètres colorimétriques plus préférés	
Bleu	$-6 \leq a^*_{Rg} \leq 0$	$b^*_{Rg} \leq -15$	$-5 \leq a^*_{Rg} \leq -1$	$b^*_{Rg} \leq -16$
Vert	$a^*_{Rg} \leq -7$	$-5 \leq b^*_{Rg} \leq 5$	$a^*_{Rg} \leq -8$	$-3 \leq b^*_{Rg} \leq 3$
Bronze	$1 \leq a^*_{Rg} \leq 6$	$6 \leq b^*_{Rg} \leq 12$	$2 \leq a^*_{Rg} \leq 4,5$	$7 \leq b^*_{Rg} \leq 11$
Gris	$-3 \leq a^*_{Rg} \leq 3$	$-5 \leq b^*_{Rg} \leq 5$	$-2 \leq a^*_{Rg} \leq 0$	$-4 \leq b^*_{Rg} \leq 2$

Dans tous les cas, en plus des paramètres colorimétriques pour chaque couleur en réflexion extérieure, la couleur en transmission est caractérisée par un  $b^*_{TL}$

inférieur ou égal à 6 de manière à conserver une teinte neutre et notamment d'éviter un aspect jaunâtre. La couleur en réflexion intérieure est définie par un coefficient  $a^*_{Rc}$  compris entre -5 et 6 et par un coefficient  $b^*_{Rc}$  compris entre -10 et 6.

Plus particulièrement, ces spécifications sont données pour des vitrages dont le système multicouche se trouve du côté intérieur du bâtiment. Dans le cas contraire, l'homme du métier adaptera les paramètres colorimétriques.

#### 4. Exposé de l'invention

L'invention se rapporte à un vitrage de contrôle solaire comportant sur au moins l'une des faces d'un substrat verrier un système de couches comprenant au moins deux couches absorbantes et des couches diélectriques à base de nitrure encadrant chaque couche absorbante. Le nombre de couches absorbantes peut être déterminé par les spécifications définies et par l'esthétique finale que l'on veut obtenir.

Selon un premier mode de l'invention, l'inventeur a découvert que dans un système à contrôle solaire, pour atteindre les spécifications telles qu'elles ont été décrites ci-dessus (paragraphe 3), deux critères doivent être remplis. D'une part, au minimum deux couches fonctionnelles absorbantes sont nécessaires, chacune des dites couches fonctionnelles étant entourées de revêtements diélectriques à base d'un oxyde ou d'un nitrure et en contact avec lesdits revêtements diélectriques et d'autre part, il faut qu'au moins l'une des dites couches présente un caractère essentiellement métallique.

Selon un second mode de l'invention et de manière très surprenante, l'inventeur a découvert que dans un système à contrôle solaire comportant au moins deux couches fonctionnelles absorbantes, chacune des dites couches fonctionnelles étant entourées de revêtements diélectriques à base d'un oxyde ou d'un nitrure et en contact avec lesdits revêtements diélectriques, dès que au moins l'une des dites couches présente un caractère essentiellement métallique, l'autre absorbant peut avantageusement être un absorbant nitruré, carboné ou boré. Dans ce cas, le procédé mis en œuvre pour l'obtention du produit ciblé s'en trouve simplifié et plus économique

car lorsqu'une couche doit rester essentiellement métallique, l'équipement est beaucoup plus exigeant en termes de séparation des chambres de dépôt et sera d'autant plus conséquent.

5 Dans les deux modes de réalisation, la présence d'un absorbant essentiellement métallique permet donc d'obtenir les propriétés colorimétriques spécifiées en transmission et en réflexion aussi bien côté verre que côté couche, ainsi que des pourcentages en transmission et réflexion (paramètre Y défini dans le système CIELAB), dans les limites fixées. Avantageusement, le métal est choisi parmi le Ni, le Cr, le W, le Ti, le Nb, le Zr, le Ta, le Hf, le V et un alliage de ces métaux.

10 L'inventeur a aussi pu mettre en évidence que lorsqu'au moins une des couches fonctionnelles absorbantes est à base d'un borure, carbure ou nitrure d'un métal choisi parmi le Ni, le Cr, le W, le Ti, le Nb, le Zr, le Ta, le Hf, le V et un alliage de ces métaux, l'ensemble du système conserve des caractéristiques optiques satisfaisantes décrites ci-dessus.

15 De préférence, pour chaque couche fonctionnelle absorbante, le métal est choisi parmi le Ni, le Cr, le Ti, le W et le Zr et un alliage de ces métaux. En particulier, dans le cas du NiCrW, l'alliage comprend au moins 30 % en poids de tungstène, de préférence au 35 % et avantageusement au moins 40 %. La proportion de Ni est d'au moins 9 % en poids, de préférence d'au moins 25 % et par exemple 30, 35 ou 40 % en  
20 poids.

Il est à noter que, selon les deux modes de réalisation, le métal (ou l'alliage) du ou des absorbant(s) nitruré(s), carboné(s) ou boré(s) ainsi que le métal (ou l'alliage) du ou des absorbant(s) de nature essentiellement métallique, peuvent être identiques ou différents.

25 Pour satisfaire à l'invention, l'épaisseur d'une couche absorbante est comprise entre 0,2 nm et 50 nm, de préférence cette épaisseur est comprise entre 0,5 nm et 35 nm. Plus particulièrement, l'épaisseur de l'absorbant de nature essentiellement métallique est comprise entre 0,2 nm et 25 nm et l'épaisseur de

l'absorbant sous forme d'un nitrure, carbure ou borure est comprise entre 0,5 nm et 50 nm.

Avantageusement un ou plusieurs des revêtements diélectriques utilisés dans l'invention est (sont) à base de nitrures métalliques dont le métal est choisi parmi le groupe comprenant le silicium, l'aluminium, le zirconium et le titane ou une combinaison de ces éléments. Les couches diélectriques positionnées de part et d'autre des couches absorbantes ont notamment pour rôle de protéger ces dernières lors d'un traitement thermique en leur conservant leur propriété d'absorbant. Pour remplir ce rôle, chacune de ces couches diélectriques a au minimum 8 nm d'épaisseur géométrique. Plus particulièrement l'épaisseur des couches de diélectrique est comprise entre 8 nm et 200 nm. L'homme du métier sait comment ajuster les épaisseurs en fonction des propriétés recherchées et déjà mentionnées plus haut. La relation entre les épaisseurs des diélectriques, de même que le rapport entre les épaisseurs des couches absorbantes découlent des spécifications que l'on s'est fixées (transmission, réflexions, teintes...).

De manière surprenante, l'inventeur a aussi découvert que le système multicouche de l'invention permet aussi que la teinte reste agréable quel que soit l'angle sous lequel le vitrage est observé. En effet, la teinte de la réflexion côté couche reste agréable car elle est définie par un coefficient  $a^*_{Rc}$  compris entre -5 et 8 et un coefficient  $b^*_{Rc}$  compris entre -10 et 8 pour un angle de vision compris entre  $8,5^\circ$  et  $75^\circ$ .

Enfin, l'empilage tel qu'il est défini pour chacun des deux modes de réalisation peut être traité thermiquement sans altération significative de ses propriétés optiques.

Plus particulièrement, le vitrage selon l'invention comprend l'une des successions suivantes de couches :

- Revêtement diélectrique transparent (Diel 1) / absorbant (Abs 1) / Revêtement diélectrique transparent (Diel 2) / absorbant (Abs 2) / Revêtement diélectrique transparent (Diel 3)

- Revêtement diélectrique transparent (Diel 1) / absorbant (Abs 1) /  
Revêtement diélectrique transparent (Diel 2) / absorbant (Abs 2) /  
Revêtement diélectrique transparent (Diel 3) / absorbant (Abs 3) /  
Revêtement diélectrique transparent (Diel 3)

5 dans lesquelles, au moins un absorbant est de nature essentiellement métallique selon un premier mode de réalisation de l'invention et dans lesquels au moins un absorbant est de nature essentiellement métallique et au moins un absorbant comprend un borure, carbure ou nitrure métallique, selon un second mode de réalisation de l'invention.

10 Selon l'invention un tel vitrage de contrôle solaire, même lorsqu'il présente une transmission lumineuse assez basse, peut être ajusté de sorte qu'il possède des caractéristiques optiques ayant une teinte en réflexion qui soit agréable du côté verre et une teinte neutre tant en transmission qu'en réflexion du côté couche. Les paramètres colorimétriques de la couleur en réflexion mesurée du côté extérieur (côté  
15 verre) sont ajustés en fonction de la teinte souhaitée comme par exemple vert, bleu, gris ou bronze, de manière à satisfaire aux valeurs renseignées dans le tableau I. De plus, la teinte obtenue reste agréable en fonction de l'angle de vue, et est également stable au traitement thermique.

La teinte de la réflexion côté couche reste agréable car elle est définie par  
20 un coefficient  $a^*_{Rc}$  compris entre -5 et 8 et un coefficient  $b^*_{Rc}$  compris entre -10 et 8 pour un angle de vision compris entre 8,5° et 75°.

Les matériaux constituant les couches sont choisis de manière à ce que l'empilage puisse subir un traitement thermique sans que les propriétés optiques ne soient dégradées de manière significative, de telle sorte que traités ou non, les vitrages  
25 présentent une apparence pratiquement inchangées. Un traitement thermique consiste en un chauffage à plus de 600°C pendant plusieurs minutes. Traditionnellement la mesure des variations colorimétriques s'effectue à partir des coordonnées du système CIELAB. La variation colorimétrique est exprimée par l'expression notée  $\Delta E^*$ , expression correspondant à la formule :

$$\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

où  $\Delta L^*$  représente la différence entre les coordonnées colorimétriques  $L^*$  du vitrage avant et après traitement thermique,

$\Delta a^*$  représente la différence entre les coordonnées colorimétriques  $a^*$  du vitrage avant et après traitement thermique,

$\Delta b^*$  représente la différence entre les coordonnées colorimétriques  $b^*$  du vitrage avant et après traitement thermique,

Plus particulièrement, et de préférence, le vitrage selon l'invention présente une variation colorimétrique en réflexion côté face substrat verrier,  $\Delta E^*_{RG}$ :

$$\Delta E^*_{RG} = (\Delta L^*_{RG^2} + \Delta a^*_{RG^2} + \Delta b^*_{RG^2})^{1/2}$$

inférieure à 8, préférentiellement inférieure à 5, avantageusement inférieure à 3, et même préférentiellement inférieure à 2, lorsque ledit vitrage est soumis à une température d'au moins 630°C pendant une durée comprise entre 2 et 10 minutes.

De manière additionnelle, le vitrage selon l'invention présente aussi, de préférence, une variation colorimétrique en transmission,  $\Delta E^*_{TL}$ :

$$\Delta E^*_{TL} = (\Delta L^*_{TL^2} + \Delta a^*_{TL^2} + \Delta b^*_{TL^2})^{1/2}$$

inférieure à 8, préférentiellement inférieure à 5, plus préférentiellement inférieure à 3, lorsque ledit vitrage est soumis à une température d'au moins 630°C pendant une durée comprise entre 2 et 10 minutes.

Le vitrage selon l'invention présente de manière additionnelle ou non aux deux propriétés précédentes, une variation colorimétrique en réflexion côté face empilage,  $\Delta E^*_{RC}$ , telle que :

$$\Delta E^*_{RC} = (\Delta L^*_{RC^2} + \Delta a^*_{RC^2} + \Delta b^*_{RC^2})^{1/2}$$

est inférieure 8, préférentiellement inférieure à 5, lorsque ledit vitrage est soumis à une température d'au moins 630°C pendant une durée comprise entre 2 et 10 minutes.

Le vitrage selon l'invention peut en plus des couches décrites ci-dessus  
5 comporter n'importe quelle couche additionnelle nécessaire à une propriété spécifique supplémentaire à l'exception d'une couche fonctionnelle à base d'argent. Par exemple, l'invention prévoit que l'on peut ajouter une couche supérieure à des fins de protection du système de couches. Une telle couche de protection peut être sélectionnée par exemple parmi les oxydes à base de Ti et/ou de Zr.

10 Ainsi, l'invention repose sur une approche tout à fait nouvelle et inventive en ce sens que l'on parvient à produire un vitrage de contrôle solaire à très basse transmission lumineuse ayant simultanément des niveaux de réflexion satisfaisants, une teinte en réflexion agréable côté verre et une teinte neutre en transmission et en réflexion côté couche, quel que soit l'angle de vision, ainsi qu'une bonne résistance aux  
15 traitements thermiques.

L'invention est illustrée par des exemples dans les paragraphes suivants, étant bien entendu que ces exemples ne doivent en aucune façon être compris comme une limitation de l'invention.

## 5. Description de modes de réalisation préférés de l'invention

20 Le choix du substrat ne limite en rien la portée de l'invention. De la même façon les exemples de métaux ne sont pas non plus limitatifs du principe de l'invention qui est basé sur l'idée qu'il est possible d'ajuster la nature et les épaisseurs des couches constituant un empilage de contrôle solaire à condition que l'empilage comporte au moins deux absorbants et que au moins un de ces deux absorbants soit un métal.  
25 Avantagusement et dans un second mode, au moins un des absorbants est essentiellement métallique et au moins est un absorbant comprend un nitrure, un carbure ou un borure d'un métal.

Les couches fonctionnelles absorbant la lumière sont déposées par pulvérisation cathodique sous pression réduite, de préférence assistée par champ magnétique (magnétron), dans des conditions usuelles pour ce genre de technique et bien connues de l'homme du métier. Les couches de diélectriques et plus particulièrement, les couches de nitrure de silicium peuvent aussi être produites par pulvérisation cathodique (magnétron) dans des conditions bien connues de l'homme du métier, à partir d'une cible de silicium dopée à l'aluminium, dans une atmosphère constituée d'un mélange d'argon (30-70 %) et d'azote (30-70 %) sous une pression totale inférieure à 2 Pascal. En variante, les couches diélectriques peuvent être appliquées par la technique bien connue appelée PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Dans une technique de dépôt PVD, une succession de compartiments ayant chacun sa ou ses cibles et son atmosphère propre, permet de construire un revêtement multicouches. Lorsque les atmosphères sont différentes entre deux compartiments successifs, il est alors nécessaire de munir l'installation des moyens adéquats pour assurer un maximum de séparation physique entre ces atmosphères, ce qui complexifie l'installation. On comprendra dès lors tout l'intérêt de pouvoir, par exemple, déposer un absorbant nitruré derrière un diélectrique qui est lui-même un nitrure.

Selon un mode préféré de réalisation, les couches diélectriques enfermant la couche absorbante sont à base de nitrure de silicium, et avantageusement essentiellement en nitrure de silicium. La couche peut contenir un autre matériau jusqu'à 40 % (poids), tel de l'aluminium, du titane ou du zirconium. De manière classique, le nitrure de silicium peut être obtenu à partir d'une cible de silicium, éventuellement dopée à l'aluminium ou au bore, par pulvérisation cathodique, à l'aide d'un magnétron, dans une atmosphère réactive d'azote et d'argon. La cible de silicium est dopée pour lui conférer la conduction électrique nécessaire à la pulvérisation cathodique, par exemple dopée à au plus 10 % en poids d'aluminium ou de bore, par exemple entre 2 % et 4 %. Les couches de nitrure de silicium dans l'empilage fini peuvent être légèrement oxydées sur une partie de leur épaisseur. L'appellation  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ne signifie pas que le matériau est parfaitement stoechiométrique, il peut être légèrement sous-nitruré ou légèrement oxydé. Il en est de même avec les autres diélectriques. Les couches diélectriques ont une épaisseur géométrique minimum de 8 nm.



Que ce soit une couche absorbante ou une couche diélectrique, l'une ou l'autre ou les deux peuvent éventuellement être formées de plusieurs couches de matériaux différents, par exemple pour améliorer la résistance chimique ou thermique. D'autres couches, comme par exemple une couche de protection peuvent faire partie  
5 de l'empilage.

Des exemples de vitrages selon l'invention ainsi que des exemples comparatifs (notés R) sont donnés dans les tableaux II à IX ci-après. Les propriétés optiques sont définies en verre simple, pour des vitrages dont le substrat est en verre « float » ordinaire clair et a une épaisseur de 6 mm. Les couches sont renseignées dans  
10 l'ordre, de haut en bas, en partant du verre. Les épaisseurs géométriques sont exprimées en nm.

Pour les différents exemples, les tableaux renseignent la transmission lumineuse, la réflexion lumineuse extérieure et intérieure ainsi que les différents paramètres colorimétriques utiles. Dans les exemples de l'invention, lorsque l'on  
15 mentionne une propriété côté intérieur, il faut comprendre que cette propriété est mesurée du côté couche. Sauf avis contraire, la transmission lumineuse  $T_v$  et la réflexion lumineuse  $L_R$  sont mesurées avec l'illuminant D65, 2° (EN 410). Les coordonnées colorimétriques  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , CIE, sont également mesurées avec l'illuminant D65, 10°. L'angle sous lequel les mesures sont faites est de 8° pour la réflexion et 0° pour la  
20 transmission.

Dans les exemples, les notations SiN désignent les nitrures de silicium sans représenter une formule chimique, étant entendu que les produits obtenus ne sont pas nécessairement rigoureusement stœchiométriques, mais sont ceux obtenus dans les conditions de dépôt indiquées et qui sont voisins des produits stœchiométriques. Les  
25 couches en SiN peuvent contenir jusqu'à environ maximum 10 % poids d'aluminium provenant de la cible, elles peuvent aussi être légèrement oxydées.

Le tableau II illustre l'invention dans le cas où l'empilage comporte deux absorbants. Les épaisseurs sont données en nm pour chaque couche. Les exemples comparatifs R1 à R3 confirment qu'en n'utilisant qu'un seul absorbant, il n'est pas

possible de satisfaire l'ensemble des spécifications définies plus haut, que ce soit pour une teinte bleue en réflexion (R1 et R2) ou pour une teinte verte (R3). La même conclusion s'impose lorsqu'aucun absorbant métallique n'est présent (R11 à R13) pour les teintes bronze ou grise. Par contre les exemples 4 à 10 illustrent bien l'invention 5 puisque dès que l'on a deux absorbants dont au moins un est métallique, les spécifications visées dans le paragraphe 3 sont bien vérifiées, notamment pour le vert (ex 4-7), le bleu (ex 8) ou le gris (ex 9-10) dans les exemples cités.

Tableau II : 2 absorbants (ABS)

Références		R1	R2	R3	4	5	6	7	8	9	10	R11	R12	R13
Diel 1	SiN	86,9	86,6	108,8	111,5	111	110,5	113,1	32,7	28,1	45,3	15	46,9	46,4
Abs 1	NiCrW	14,8	12,3		8,6	9,3	10,5	8,1		11,2				
	CrN			29,3					9,6		23,7	20,5	24,2	33,3
Diel 2	SiN	29,9	20	21,5	41,2	41,5	42,1	25	74,6	49,6	60,7	43,4	49,9	15
Abs 2	NiCrW				3,3	3,6	4		6,8		5,8			
	CrN							7,5		10,8		13,4	11,1	7,1
Diel 3	SiN				20	20	20	20	37,9	81,5	81,4	35,3	79	20
EN410 D 2°	T <sub>v</sub> (%)	20	21	25	19	17	14	20	20	13	12	13	13	16
	L <sub>rout</sub>	22	15	34	25	26	27	30	11	14	13	14	11	16
	L <sub>rin</sub>	31	38	11	7	7	7	10	10	10	10	9	9	14
transm D 10°	L* <sub>TL</sub>	52	53	57	50	48	44	52	52	42	42	42	43	47
	a* <sub>TL</sub>	-1	-1	2	1	1	1	2	2	1	1	3	1	0
	b* <sub>TL</sub>	1	2	2	2	2	3	4	-4	3	-1	7	4	9
Réflex. Ext. D 10°	L <sub>Rc</sub> *	55	47	65	58	58	59	62	40	45	43	44	39	47
	a <sub>Rc</sub> *	-4	-3	-9	-8	-7	-7	-8	-3	0	-2	2	-1	4
	b <sub>Rc</sub> *	-16	-16	2	2	2	2	2	-16	-2	-3	-2	-2	9
Réflex. Intér. D 10°	L <sub>Rg</sub> *	62	68	38	31	32	33	38	39	37	38	37	35	43
	a <sub>Rg</sub> *	3	2	7	6	6	6	2	1	2	5	-1	8	10
	b <sub>Rg</sub> *	22	12	34	1	1	1	6	0	1	1	-2	4	28

Le tableau III illustre l'invention par une série d'exemples dans le cas où 10 le système multicouches comporte trois couches d'absorbant intégrées dans la succession suivante : verre / Diel 1 / Abs 1 / Diel 2 / Abs 2 / Diel 3 / Abs 3 / Diel 4. Les épaisseurs sont données en nm pour chaque couche. On peut voir que trois absorbants permettent d'obtenir un vitrage présentant une transmission lumineuse inférieure à 15 % et répondant aux spécifications définies au paragraphe 3, dès lors qu'un absorbant au 15 moins est de nature essentiellement métallique, que ce soit pour obtenir une teinte bleue (ex 18) ou verte (ex 19 à 22). Par contre, l'absence d'absorbant métallique conduit à la formation de produits pour lesquels les spécifications ne sont pas satisfaites, et ce, quel que soit la nature du métal utilisé dans le nitrure (ex R14 à R17).

Tableau III : 3 absorbants (ABS)

Références		R14	R15	R16	R17	18	19	20	21	22
Diel 1	SiN	12	26	34	16	18	17	15	21	30
Abs 1	NiCrW					5,4	2		2,3	
	CrN	9,4	14	11				10		7,4
	TiN				41					
Diel 2	SiN	38,3	51	65	103	69	88	59	82	71
Abs 2	NiCrW					5,4	6,7	4,7	7,2	6,7
	CrN	8,7	1,4	11						
	TiN				11					
Diel 3	SiN	43,8	8,3	60	77	46	49	51	41	37,3
Abs 3	NiCrW					2,5	5,3	3,7		
	CrN	11,5	17	7,8					10	7,4
	TiN				19					
Diel 4	SiN	65	50	50	57	33	36	57	46	44
EN 410 D 2°	T <sub>v</sub> (%)	17	14	13	13	14	13	14	14	14
	L <sub>rout</sub>	14	11	11	15	11	16	15	16	17
	L <sub>rin</sub>	5	7	8	9	7	6	6	6	7
transm D 10°	L* <sub>TL</sub>	48	45	43	42	45	43	44	44	44
	a* <sub>TL</sub>	1	2	1	-3	-1	0	0	1	1
	b* <sub>TL</sub>	6	0	5	-1	-2	0	1	2	1
Réflex. Ext. D 10°	L* <sub>Rg</sub>	44	40	39	46	40	47	46	47	48
	a* <sub>Rg</sub>	-9	-3	3	-9	-3	-9	-8	-9	-8
	b* <sub>Rg</sub>	0	-16	9	-1	-16	0	0	0	0
Réflex. Intér. D 10°	L* <sub>Rc</sub>	25	30	34	35	31	30	30	30	31
	a* <sub>Rc</sub>	8	2	8	1	2	5	0	0	0
	b* <sub>Rc</sub>	2	32	0	9	0	1	0	0	0

Les exemples repris dans le tableau IV montrent quant à eux que, conformément à l'invention, un empilage comprenant au moins deux absorbants dont l'un est de nature essentiellement métallique, il est possible d'ajuster les épaisseurs (données en nm) de manière à obtenir un vitrage dont les caractéristiques correspondent aux spécifications que l'on s'est fixé (paragraphe 3) et ce, quelle que soit la nature du métal. Ainsi, il est possible d'obtenir un vitrage avec une teinte bleue en réflexion côté couche, en conservant les paramètres colorimétriques que l'on s'est fixé pour le reste, que les absorbants soient du NiCrW ou du CrZr (ex 18 et 24). De la même manière, on peut ajuster les épaisseurs pour obtenir une teinte verte en réflexion côté couche, en modifiant, non seulement la nature de l'absorbant métallique mais également en le combinant avec du nitrure de chrome ou du nitrure de titane (ex 19-23 et 25).

Tableau IV : 3 absorbants

références		18	19	22	23	24	25
Diel 1	SiN	17,8	17,4	30	25,5	15	13,2
Abs 1	NiCrW	5,4	2				

	CrZr				1,6	3,9	
	CrN			7,4			
	TiN						19,3
Diel 2	SiN	68,7	88,2	71	86,5	69,4	126
Abs 2	NiCrW	5,4	6,7	6,7			5,3
	CrZr				5,4	4,2	
Diel 3	SiN	46,1	48,6	37,3	47,6	44,6	65,6
Abs 3	NiCrW	2,5	5,3				
	CrZr				3,5	1,9	
	CrN			7,4			
	TiN						28,6
Diel 4	SiN	32,7	36,3	44	35,7	33,6	51,9
EN 410 D 2°	T <sub>v</sub>	14	13	14	13	14	13
	L <sub>rout</sub>	11	16	17	16	11	15
	L <sub>rin</sub>	7	6	7	6	6	4
transm D 10°	L* <sub>TL</sub>	45	43	44	43	44	42
	a* <sub>TL</sub>	-1	0	1	0	0	-2
	b* <sub>TL</sub>	-2	0	1	0	-1	1
Réflex. Ext. D 10°	L* <sub>Rg</sub>	40	47	48	47	40	46
	a* <sub>Rg</sub>	-3	-9	-8	-9	-3	-9
	b* <sub>Rg</sub>	-16	0	0	0	-17	0
Réflex. Intér. D 10°	L* <sub>Rc</sub>	31	30	31	30	30	23
	a* <sub>Rc</sub>	2	5	0	5	3	4
	b* <sub>Rc</sub>	0	1	0	0	0	5

Un autre avantage de l'invention est que le vitrage garde ses qualités esthétiques en réflexion côté couche quel que soit l'angle de vision avant et après traitement thermique. Cette caractéristique de l'invention est illustrée par les exemples repris dans les tableaux V (avant trempe) et VI (après trempe) pour les différentes teintes qui ont été proposées. Pour chaque teinte, l'empilage est donné en tête de la colonne avec les épaisseurs exprimées en nm entre parenthèses. On peut en effet constater pour ces exemples que pour différents angles de mesure, a\*<sub>Rc</sub> est toujours compris entre -5 et 8 et b\*<sub>Rc</sub> est compris entre -10 et 8.

Tableau V : Réflexion côté couche en fonction de l'angle de vision avant trempe

ref	26			27			28			29		
empilement (épaisseurs en nm)	SiN (12,0) / NiCrW (8,3) / SiN (71,5) / NiCrW (5,2) / SiN (50,4) / NiCrW (1,5) / SiN (28,2)			SiN (14,6) / NiCrW (1,5) / SiN (100,1) / NiCrW (8,2) / SiN (45,7) / NiCrW (5,3) / SiN (26,7)			SiN (128,4) / NiCrW (11,1) / SiN (58,6) / NiCrW (5,0) / SiN (64,4)			SiN (14,7) / NiCrW (6,7) / SiN (50,0) / NiCrW (6,5) / SiN (43,5)		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
75°	63,3	-0,2	-0,9	67,3	0,8	3,2	60,55	0,75	-1,26	61,8	2,4	4,8
65°	50,6	-0,7	1,6	53,9	1,7	4,9	46,70	-0,63	-2,25	46,0	4,0	6,2
55°	43,1	-0,4	4,2	45,6	2,5	5,8	39,02	-1,83	-2,15	35,2	5,7	6,4
45°	39,4	0,7	6,1	41,1	3,1	5,2	35,47	-2,38	-1,24	28,6	6,3	5,6

35°	37,5	2,7	5,6	38,6	3,1	5,2	34,04	-2,32	-0,22	25,1	6,6	4,2
25°	36,8	4,1	5,0	37,9	3,4	4,4	33,69	-2,03	0,54	23,6	6,2	3,3
15°	36,7	5,6	2,4	37,8	3,3	3,8	33,61	-1,83	1,04	23,2	5,7	2,4
8,5°	36,8	6,6	1,5	37,9	3,4	4,1	33,66	-1,64	1,05	23,0	5,6	2,3

Tableau VI : Réflexion côté couche en fonction de l'angle de vision après trempe

ref	30			31			32			33		
empilement (épaisseurs en nm)	SiN (12,0) / NiCrW (8,3) / SiN (71,5) / NiCrW (5,2) / SiN (50,4) / NiCrW (1,5) / SiN (28,2)			SiN (14,6) / NiCrW (1,5) / SiN (100,1) / NiCrW (8,2) / SiN (45,7) / NiCrW (5,3) / SiN (26,7)			SiN (128,4) / NiCrW (11,1) / SiN (58,6) / NiCrW (5,0) / SiN (64,4)			SiN (14,7) / NiCrW (6,7) / SiN (50,0) / NiCrW (6,5) / SiN (43,5)		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
75°	62,1	-0,2	-0,7	65,5	1,0	3,0	58,98	0,69	-0,13	62,50	2,20	5,07
65°	49,2	-1,0	1,9	53,7	1,8	4,6	45,19	-0,73	-1,27	46,92	3,78	6,86
55°	42,2	-1,2	4,7	45,3	2,7	5,1	37,49	-2,14	-1,11	36,24	5,42	7,20
45°	38,8	-0,4	7,3	40,7	3,2	5,1	33,86	-2,78	-0,04	29,75	6,65	6,71
35°	37,1	1,2	7,5	38,6	3,4	4,9	32,40	-2,78	1,25	26,35	6,76	5,61
25°	36,4	3,2	6,3	37,9	3,1	4,6	31,91	-2,52	2,27	24,99	6,58	4,10
15°	36,2	4,7	5,1	37,9	3,3	4,4	31,85	-2,25	2,90	24,19	6,13	3,45
8,5°	36,1	5,0	4,8	38,3	3,3	3,9	31,89	-2,14	3,06	23,64	5,94	2,96

De même que la teinte en réflexion côté couche varie peu en fonction de l'angle de vision, comme les exemples des tableaux V et VI le montrent, la teinte en réflexion côté verre est aussi assez stable (tableaux VII et VIII) pour les différentes teintes (bleu, vert, gris et bronze), avant et après traitement thermique. Ici aussi, pour chaque teinte, l'empilage est donné en tête de la colonne avec les épaisseurs exprimées en nm entre parenthèses.

Tableau VII : Réflexion côté verre en fonction de l'angle de vision avant trempe.

ref	34			35			36			37		
empilement (épaisseurs en nm)	SiN (12,0) / NiCrW (8,3) / SiN (71,5) / NiCrW (5,2) / SiN (50,4) / NiCrW (1,5) / SiN (28,2)			SiN (14,6) / NiCrW (1,5) / SiN (100,1) / NiCrW (8,2) / SiN (45,7) / NiCrW (5,3) / SiN (26,7)			SiN (128,4) / NiCrW (11,1) / SiN (58,6) / NiCrW (5,0) / SiN (64,4)			SiN (14,7) / NiCrW (6,7) / SiN (50,0) / NiCrW (6,5) / SiN (43,5)		
	L* <sub>Rg</sub>	a* <sub>Rg</sub>	b* <sub>Rg</sub>	L* <sub>Rg</sub>	a* <sub>Rg</sub>	b* <sub>Rg</sub>	L* <sub>Rg</sub>	a* <sub>Rg</sub>	b* <sub>Rg</sub>	L* <sub>Rg</sub>	a* <sub>Rg</sub>	b* <sub>Rg</sub>
75°	65,7	0,2	-2,6	65,0	-2,5	-3,4	65,52	-1,66	0,09	63,2	0,2	2,7
65°	55,1	0,9	-7,3	57,2	-5,4	-5,3	57,27	-1,85	0,01	54,2	0,9	6,2
55°	50,5	1,0	-11,7	54,8	-7,4	-4,9	53,47	-1,63	-0,15	49,9	1,5	8,7
45°	49,1	0,7	-14,7	54,4	-8,4	-3,1	51,85	-1,52	-0,29	47,6	2,1	9,8
35°	48,2	-0,4	-15,0	53,7	-8,6	-0,1	51,31	-1,49	-0,59	46,3	2,5	9,9
25°	49,1	-1,3	-15,5	54,4	-8,5	1,9	51,12	-1,57	-0,77	45,3	3,1	9,1
15°	50,8	-1,8	-16,3	55,8	-8,6	3,4	51,41	-1,78	-0,78	44,7	3,3	8,9
8,5°	51,7	-2,2	-16,4	57,3	-8,5	3,4	51,45	-1,81	-0,82	44,9	3,3	8,8

Tableau VIII : Réflexion côté verre en fonction de l'angle de vision après trempe.

ref	38			39			40			41		
empilement (épaisseurs en nm)	SiN (12,0) / NiCrW (8,3) / SiN (71,5) / NiCrW (5,2) / SiN (50,4) / NiCrW (1,5) / SiN (28,2)			SiN (14,6) / NiCrW (1,5) / SiN (100,1) / NiCrW (8,2) / SiN (45,7) / NiCrW (5,3) / SiN (26,7)			SiN (128,4) / NiCrW (11,1) / SiN (58,6) / NiCrW (5,0) / SiN (64,4)			SiN (14,7) / NiCrW (6,7) / SiN (50,0) / NiCrW (6,5) / SiN (43,5)		
	L* <sub>Rg</sub>	a* <sub>Rg</sub>	b* <sub>Rg</sub>	L* <sub>Rg</sub>	a* <sub>Rg</sub>	b* <sub>Rg</sub>	L* <sub>Rg</sub>	a* <sub>Rg</sub>	b* <sub>Rg</sub>	L* <sub>Rg</sub>	a* <sub>Rg</sub>	b* <sub>Rg</sub>
75°	65,2	0,1	-2,3	64,7	-2,1	-4,2	64,14	-1,52	0,26	63,30	0,29	2,70
65°	54,7	1,1	-7,3	56,0	-4,9	-6,7	55,72	-1,45	-0,26	54,47	0,76	6,31
55°	49,8	1,4	-11,7	53,5	-7,2	-7,1	51,61	-1,17	-0,37	50,31	1,46	8,78
45°	48,1	0,9	-14,6	53,1	-8,3	-5,2	50,14	-0,87	-0,93	48,03	2,09	9,99
35°	47,9	0,3	-16,2	53,2	-8,5	-3,0	49,60	-0,76	-1,36	46,68	2,53	10,35
25°	48,8	-0,6	-17,0	53,6	-8,7	-0,9	49,33	-0,82	-1,67	45,74	3,06	9,91
15°	50,2	-1,4	-17,5	54,9	-8,7	0,6	49,46	-0,94	-1,90	45,50	3,37	9,69
8,5°	50,9	-1,7	-17,8	55,8	-8,9	1,2	49,48	-0,98	-1,96	45,58	3,43	9,98

Enfin, la stabilité des paramètres colorimétriques lorsque le verre portant l'empilage de l'invention est traité thermiquement à des températures supérieures à 600°C pendant plusieurs minutes, a été vérifiée. Le tableau IX montre que pour tous les exemples testés qui, conformément à l'invention, ont au moins deux absorbants dont un au moins est de nature essentiellement métallique, les  $\Delta E^*$ , que ce soit en transmission ou en réflexion (côté couche et côté verre) sont toujours très faibles et dans tous les cas inférieurs à 3,5.

Tableau IX

	empilement (épaisseurs)	Teinte	$\Delta E^*$ (Transmission)	$\Delta E^*$ (Réflexion côté verre)	$\Delta E^*$ (Réflexion côté couche)
34	SiN (12,0) / NiCrW (8,3) / SiN (71,5) / NiCrW (5,2) / SiN (50,4) / NiCrW (1,5) / SiN (28,2)	bleu	1,2	1,7	3,3
35	SiN (14,6) / NiCrW (1,5) / SiN (100,1) / NiCrW (8,2) / SiN (45,7) / NiCrW (5,3) / SiN (26,7)	vert	1,3	2,1	0,3
36	SiN (128,4) / NiCrW (11,1) / SiN (58,6) / NiCrW (5,0) / SiN (64,4)	gris	1,2	2,2	1,4
37	SiN (14,7) / NiCrW (6,7) / SiN (50,0) / NiCrW (6,5) / SiN (43,5)	bronze	1,2	0,5	0,6

Le vitrage correspondant à l'invention peut être utilisé tel quel comme vitrage monolithique, il peut être incorporé dans un vitrage multiple, ou encore dans un vitrage laminé. Il peut être utilisé dans des applications liées au bâtiment, à l'automobile ou encore dans des applications domestiques.

## REVENDEICATIONS

1. Vitrage de contrôle solaire comportant au moins un substrat en verre portant sur au moins l'une de ses faces un empilage multicouche transparent, ledit empilage multicouche transparent comportant au moins deux couches fonctionnelles absorbantes, chaque couche fonctionnelle absorbante étant entourée de revêtements diélectriques transparents, caractérisé en ce qu'au moins une des couches fonctionnelles absorbantes est de nature essentiellement métallique et en ce que la transmission lumineuse est comprise entre 8 et 20 %, de préférence entre 8 et 14 %, la réflexion intérieure est inférieure à 11 % et la réflexion extérieure est supérieure à 10 %, de préférence comprise entre 15 % et 25 % et en ce que la couleur en réflexion intérieure est définie par un paramètre  $a^*_{Rc}$  compris entre -5 et 6 et par un paramètre  $b^*_{Rc}$  compris entre -10 et 6 et la couleur en transmission est caractérisée par un paramètre  $b^*_{TL}$  inférieur ou égal à 6.

2. Vitrage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins une des au moins deux couches fonctionnelle absorbantes est de nature essentiellement métallique et au moins une des au moins deux couches fonctionnelles absorbantes comprend le nitrure, le carbure ou le borure d'un métal.

3. Vitrage selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'au moins une des au moins deux couches fonctionnelles absorbantes est de nature essentiellement métallique et au moins une des au moins deux couches fonctionnelles absorbantes comprend le nitrure d'un métal.

4. Vitrage selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'empilage multicouche transparent comporte trois couches fonctionnelles absorbantes.

5. Vitrage selon la revendication 4, caractérisé en ce que les trois couches fonctionnelles absorbantes sont de nature essentiellement métallique.



6. Vitrage selon une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'empilage multicouche transparent comprend la succession suivante de couches depuis le substrat : revêtement diélectrique transparent / couche fonctionnelle absorbante / revêtement diélectrique transparent / couche fonctionnelle absorbante / revêtement diélectrique transparent.

7. Vitrage selon une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'empilage multicouche transparent comprend la succession suivante de couches depuis le substrat : revêtement diélectrique transparent / couche fonctionnelle absorbante / revêtement diélectrique transparent / couche fonctionnelle absorbante / revêtement diélectrique transparent / couche fonctionnelle absorbante / revêtement diélectrique transparent.

8. Vitrage selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que un ou plusieurs des revêtements diélectriques transparents comprend le nitrure d'au moins un métal choisi parmi le silicium, l'aluminium, le zirconium, le titane ou de leur mélange.

9. Vitrage selon n'importe laquelle des revendications précédentes, caractérisé en ce que la ou les couche(s) fonctionnelle(s) absorbante(s) comprennent au moins un des métaux choisi parmi le Ni, le Cr, le W, le Ti, le Nb, le Zr, le Ta, le Hf.

10. Vitrage selon n'importe laquelle des revendications précédentes, caractérisé en ce que la ou les couche(s) fonctionnelle(s) absorbante(s) de nature essentiellement métallique ont une épaisseur géométrique comprise entre 0.2 e 25 nm, de préférence entre 1 et 12 nm.

11. Vitrage selon la revendication 3, caractérisé en ce que chacune couches fonctionnelles absorbantes comprenant le nitrure d'un métal choisi parmi le Ni, le Cr, le W, le Ti, le Nb, le Zr, le Ta, le Hf, a une épaisseur géométrique comprise entre 0.5 et 50 nm, de préférence 5 à 30 nm.

12. Substrat selon n'importe laquelle des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couleur en réflexion côté couche en fonction de l'angle de vue est définie par un paramètre  $a^*_{Rc}$  compris entre -5 et 10, de préférence entre -3 et 7 et par un paramètre  $b^*_{Rc}$  compris entre -5 et 10, de préférence entre -3 et 8, pour des angles de vue allant de  $8.5^\circ$  à  $75^\circ$

13. Substrat selon n'importe laquelle des revendications précédentes, dont la variation colorimétrique en transmission,  $\Delta E^*_{TL}$  est inférieure à 8, préférentiellement est inférieure à 5, plus préférentiellement est inférieure à 3 et même préférentiellement inférieure à 2 lorsque ledit vitrage est soumis à une température d'au moins  $630^\circ\text{C}$  pendant 2 à 10 minutes.

14. Substrat selon n'importe laquelle des revendications précédentes dont la variation colorimétrique en réflexion côté verre,  $\Delta E^*_{RG}$  est inférieure à 8, préférentiellement est inférieure à 5, plus préférentiellement est inférieure à 3 lorsque ledit vitrage est soumis à une température d'au moins  $630^\circ\text{C}$  pendant 2 à 10 minutes.

15. Substrat selon n'importe laquelle des revendications précédentes dont la variation colorimétrique en réflexion côté couche,  $\Delta E^*_{RC}$  est inférieure à 8, préférentiellement est inférieure à 5, plus préférentiellement est inférieure à 4 lorsque ledit vitrage est soumis à une température d'au moins  $630^\circ\text{C}$  pendant 2 à 10 minutes.

16. Substrat selon n'importe laquelle des revendications précédentes dont les paramètres colorimétriques en réflexion côté verre sont tels que :

- $a^*_{Rg}$  est compris entre - 6 et 0 et  $b^*_{Rg}$  est inférieur ou égal à -15, de préférence  $a^*_{Rg}$  est compris entre -5 et -1 et  $b^*_{Rg}$  est inférieur ou égal à -16 de manière à obtenir une teinte bleue en réflexion extérieure ou,
- $a^*_{Rg}$  est inférieur ou égal à -7 et  $b^*_{Rg}$  est compris entre -5 et 5, de préférence  $a^*_{Rg}$  est inférieur ou égal à -8 et  $b^*_{Rg}$  est compris entre -3 et 3 de manière à obtenir une teinte verte en réflexion extérieure ou,

- $a^*_{Rg}$  est compris entre 1 et 6 et  $b^*_{Rg}$  est compris entre 6 et 12, de préférence  $a^*_{Rg}$  est compris entre 2 et 4.5 et  $b^*_{Rg}$  est compris entre 7 et 11 de manière à obtenir une teinte bronze en réflexion extérieure ou,
- $a^*_{Rg}$  est compris entre -3 et 3 et  $b^*_{Rg}$  est compris entre -5 et 5, de préférence  $a^*_{Rg}$  est compris entre -2 et 0 et  $b^*_{Rg}$  est compris entre -4 et 2, de manière à obtenir une teinte grise en réflexion extérieure

17. Substrat selon n'importe laquelle des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'empilage multicouche transparent comporte au moins une couche supplémentaire qui ne soit pas de l'argent, de préférence la dite couche supplémentaire est une couche protectrice déposée au-dessus de l'empilage multicouche transparent et est choisie parmi les oxydes de Ti et/ou de Zr, ainsi que leur mélange.

18. Vitrage monolithique ou multiple incorporant le substrat selon n'importe laquelle des revendications précédentes.

19. Vitrage laminé incorporant le substrat selon n'importe laquelle des revendications précédentes.

## RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE

*Établi conformément à l'article 43.2 de la loi 17-97 relative à la  
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée  
par la loi 23-13*

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 47010	Date de dépôt : 20/03/2018
	Date d'entrée en phase nationale : 23/09/2019
Déposant : AGC GLASS EUROPE	Date de priorité: 21/03/2017
Intitulé de l'invention : VITRAGE DE CONTRÔLE SOLAIRE	
<b>Classement de l'objet de la demande :</b>	
CIB : C03C17/34, C03C17/36, E06B3/66	
CPC : C03C17/34, C03C17/36, E06B3/66	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Remarques de clarté <input type="checkbox"/> Cadre 4 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: BRINI Abdelaziz	Date d'établissement du rapport : 04/11/2020
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	

**Partie 1 : Considérations générales****Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
- Revendications  
19
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
- Suite à la recherche complémentaire (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)
  - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)
- Observations à l'encontre de la décision de rejet

**Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité****Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 1-19	Oui
	Revendications aucune	Non
Activité inventive	Revendications 1-19	Oui
	Revendications aucune	Non
Application Industrielle	Revendications 1-19	Oui
	Revendications aucune	Non

Il est fait référence aux documents suivants:

D1 : WO2009150343A2  
 D2 : EP2663536A1  
 D3 : WO2016012325A1  
 D4 : WO2012013787A2  
 D5 : EP3055265A1  
 D6 : EP0747329A1  
 D7 : US2013059137A1

**1. Nouveauté**

Aucun des documents susmentionnés D1-D7 ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 1-19, d'où celles-ci sont nouvelles conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

## 2. Activité inventive

Le document D1 qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 divulgue des substrats pour le revêtement du verre (voir les exemples page 8-11) et des vitrages incorporant lesdits substrats (la revendication 18). Le document D1 divulgue également des caractéristiques telles que la transmission lumineuse, la réflexion intérieure, les paramètres de couleur en réflexion intérieure  $a^*_{Rc}$  et  $b^*_{Rc}$ . Les valeurs données dans les exemples sont soit dans les limites définies dans la revendication 1 de la présente demande, soit très proches.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que ledit vitrage de contrôle solaire présente une valeur de la transmission lumineuse comprise entre 8 et 14%, la réflexion intérieure est inférieure à 15%, la réflexion extérieure est comprise entre 15 et 25%, le paramètre de couleur en transmission  $b^*_{TL}$  inférieur ou égal à 6 et en ce qu'il n'y a pas de couche sacrificielle pour protéger l'absorbant.

L'effet technique est une meilleure stabilité aux traitements thermiques.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant la fourniture d'un vitrage à contrôle solaire stable aux traitements thermiques et présentant une faible transmission de lumière visible avec une réflexion externe assez élevée.

La solution proposée n'est évidente pour la raison suivante :

Aucun des documents de l'art antérieur D1-D7 ne divulgue ni suggère un vitrage à contrôle solaire présentant des paramètres fonctionnelles telles que décrites dans la revendication 1 à savoir une transmission lumineuse basse et une réflexion extérieure comprise entre 15 et 25%.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications 2-19 dépendent de la revendication 1 et satisfont donc en tant que telles aux exigences en ce qui concerne activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

## 3. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.