

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
09 novembre 2017 (09.11.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/191385 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C09D 133/26 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/050744

(22) Date de dépôt international :
31 mars 2017 (31.03.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1652813 31 mars 2016 (31.03.2016) FR

(71) Déposant : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]
; 18 avenue d'Alsace, 92400 COURBEVOIE (FR).

(72) Inventeur : BEAUMONT, Julien ; 11 rue Claude Pouillet,
75017 PARIS (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE ; Dé-
partement Propriété Industrielle, 39 quai Lucien Lefranc,
93300 AUBERVILLIERS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

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

(54) Title: WATER-BASED PAINT APPLICABLE VIA CURTAIN COATING ON A GLASS SUBSTRATE

(54) Titre : PEINTURE AQUEUSE APPLICABLE PAR RIDEAU SUR UN SUBSTRAT VERRIER

(57) Abstract: The invention relates to a water-based paint composition applicable on a glass substrate via the curtain coating technique, characterised in that it contains at least 0.03% by weight of a partially hydrolysed polyacrylamide; and to a glass substrate coated with this composition.

(57) Abrégé : L'invention a trait à - une composition de peinture aqueuse applicable sur un substrat verrier par la technique du rideau, caractérisée en ce qu'elle contient au moins 0,03 % en poids de polyacrylamide partiellement hydrolysé; et à - un substrat verrier revêtu au moyen de cette composition.



WO 2017/191385 A1

PEINTURE AQUEUSE APPLICABLE PAR RIDEAU SUR UN SUBSTRAT VERRIER

L'invention est relative à des peintures adaptées à de nombreux types de
5 substrats, et en particulier dans le cadre de l'activité de la Demanderesse, à un
substrat verrier. Il peut s'agir d'une peinture pour recouvrir le revêtement
réfléchissant d'un miroir, ou bien de réaliser un verre coloré décoratif,
notamment des carreaux ou plaques de verre coloré de type carrelage tels que
commercialisés par la Société Saint- Gobain Glass France sous la marque
10 enregistrée Planilaque® et appliqués en particulier pour la décoration d'intérieur
(paroi murale, crédence de cuisine, salle de bain...).

Dans ces peintures plusieurs types de propriétés sont recherchés.

Ces peintures sont avantageusement trempables, c'est-à-dire résistantes
aux traitements thermiques de trempe des vitrages, à l'issue desquels elles ne
15 doivent pas présenter de points de noircissement. Pour cela, elles pourront être
exemptes d'additifs ou charges organiques, susceptibles de se dégrader à
haute température pendant la trempe et noircir la couche.

Ces peintures sont de préférence applicables sur une largeur au moins
égale à 3210 mm (Pleine Largeur Float – PLF), notamment par la technique du
20 rideau. Les inventeurs ont constaté que certaines peintures aqueuses,
notamment à liant silicate, ne peuvent pas être mises en œuvre par rideau car
la nappe liquide n'est pas suffisamment stable. Ils se sont donc attachés à
élaborer une composition de peinture apte à former un rideau stable sur une
échelle de temps suffisante pour l'application afin d'éviter que des parties du
25 substrat ne soient pas recouvertes de peintures. L'absence de trou dans le
rideau devait également être combinée avec une bonne adaptabilité de la
viscosité de la peinture, de manière à pouvoir régler l'épaisseur de peinture
déposée, c'est-à-dire la vitesse d'écoulement du rideau en fonction de la
vitesse d'avancement du ruban de verre.

30 Ce but a pu être atteint par l'invention qui, en conséquence, a pour objet
une composition de peinture aqueuse applicable sur un substrat verrier par la
technique du rideau, caractérisée en ce qu'elle contient au moins 0,03 et au
plus 0,08 % en poids de polyacrylamide partiellement hydrolysé. L'instabilité du
rideau de peinture semble liée à un état floculé de la peinture aqueuse, et le

polyacrylamide partiellement hydrolysé agit comme un puissant agent de dispersion qui a la particularité de pouvoir être de masses moléculaires très importantes, de l'ordre de dizaines de millions de grammes. Cette particularité permet d'accroître la viscosité de la composition avec de très faibles teneurs en polyacrylamide partiellement hydrolysé. Par contre il faut veiller à l'introduire dans la composition à une concentration inférieure à la concentration critique d'enchevêtrement, c'est-à-dire en régime dilué, par opposition au régime concentré dans lequel les chaînes moléculaires sont en contact les unes avec les autres. Cette mesure vise à s'affranchir d'effets élastiques néfastes.

- 10 Selon des caractéristiques préférées de la composition de l'invention :
- le polyacrylamide partiellement hydrolysé a une masse moléculaire mesurée par fractionnement d'écoulement de champ par écoulement asymétrique au moins égale à 10^6 , de préférence $3 \cdot 10^6$, au plus égale à $30 \cdot 10^6$ Dalton; cette méthode de mesure est appelée
 - 15 « Asymmetrical (ou Asymmetric) flow field-flow fractionation » - connue aussi sous l'abréviation AF4 – en anglais ; elle peut notamment être mise en œuvre par un appareil commercialisé par la Société Coriolis sous la marque enregistrée Wyatt Eclipse® DUALTEC System ;
 - 20 - elle est basique et au moins 20 %, respectivement au plus 80 % des fonctions amide du polyacrylamide sont hydrolysées en COO^- ; le polyacrylamide partiellement hydrolysé est un polyélectrolyte ;
 - sa teneur en extrait sec est au moins égale à 30, et par ordre croissant de préférence, 35 et 40 % en poids, et
 - 25 - au plus égale à 75, et par ordre croissant de préférence, 70 et 65 % en poids ;
 - elle est à base de liant au silicate tel que silicate de potassium et/ou lithium.

Un autre objet de l'invention consiste en un procédé d'application d'une composition de peinture aqueuse décrite précédemment par la technique du rideau en un seul passage. Le revêtement ainsi obtenu peut être qualifié de monocouche.

L'invention a aussi pour objet un substrat verrier revêtu au moyen d'une composition décrite précédemment ou par la mise en œuvre du procédé selon

l'invention, caractérisé en ce que le revêtement de peinture est exempt de trou, c'est-à-dire que la peinture est parfaitement couvrante, que le revêtement ne présente aucune discontinuité.

De préférence, l'épaisseur du revêtement de peinture sec de ce substrat
5 ne varie pas de plus de 5 % au-dessus ou en-dessous d'une valeur moyenne

L'invention sera mieux comprise à la lumière de l'exemple de réalisation suivant.

Exemple

10 On emploie une peinture blanche à base de silicate de potassium commercialisée sous la dénomination Unikalo® Kalium Silikat Finition Lisse par la Société des Colorants du Sud-Ouest (France). C'est une peinture aqueuse dont la teneur en extrait sec est de 58,5 % en poids.

On dépose la peinture sur un plateau de verre par rideau, obtenu par
15 passage de la peinture dans une fente de 0,7 mm d'ouverture au centre et 0,8 mm sur les côtés sur 84 cm de large. L'écoulement de la peinture à travers la fente se fait par gravité et non sous une pression autre que la pression hydrostatique. La fente est à 14 cm de hauteur au-dessus du verre.

Le débit total de peinture varie de 330 à 508 g/s.

20 Le rideau (ou nappe) de peinture formé est instable et la fréquence d'ouverture de la nappe varie entre une et deux déchirures par seconde.

On établit une courbe d'écoulement de chaque peinture en contrainte, c'est-à-dire une courbe de sa contrainte en Pa en fonction de son taux de cisaillement en s^{-1} , au moyen d'un viscosimètre rotatif (rhéomètre Anton Paar
25 MCR 302 avec une géométrie cône-plan -diamètre 50 mm, angle 2°). La courbe présente un plateau traduisant un caractère floculé.

On mesure la viscosité de la peinture par le temps en CF4 (COUPE Ford 4 –trou de 4 mm de diamètre) selon la norme ASTM D 1200. La peinture est trop visqueuse, ne s'écoule pas par le trou, et sa viscosité est indéfinie.

30 On ajoute 1 % en poids d'eau à la peinture ; cela ne change pas l'évaluation de la viscosité par le temps en CF4, qui reste indéfinie.

A cette composition de la peinture et de 1 % en poids d'eau, on ajoute différentes proportions d'une solution aqueuse de polyacrylamide partiellement hydrolysé (HPAM) à 0,1 % en poids, commercialisée par la Société SNF sous

la marque enregistrée Floset® 113 NG. Pour des quantités en poids ajoutées de cette solution aqueuse de 1/3, 35 %, 38 %, 40 % et 42 %, on mesure des temps CF4 respectifs de 49, 40, 32, 29 et 26 s.

Le polyacrylamide partiellement hydrolysé a une masse moléculaire de
5 10. 10⁶ Dalton mesurée par fractionnement d'écoulement de champ par écoulement asymétrique (abbréviati on AF4 en anglais), au moyen d'un appareil commercialisé par la Société Coriolis sous la marque enregistrée Wyatt Eclipse® DUALTEC System.

De plus, au fur et à mesure de l'ajout de solution aqueuse de HPAM
10 jusqu'à la valeur de 42 % en poids, on constate une disparition progressive du caractère floculé de la composition, signalée par la disparition progressive du plateau sur les courbes d'écoulement (contrainte en Pa en fonction de son taux de cisaillement en s⁻¹), établies comme précisé ci-dessus. La stabilité des nappes formées avec les compositions comprenant la solution aqueuse de
15 HPAM est satisfaisante dans les conditions de dépôt par rideau décrites précédemment.

En un seul passage de rideau on obtient ici chaque fois un revêtement sec exempt de trou, d'épaisseur comprise entre 20 et 60 µm et ne variant pas de plus de 5 % au-dessus ou en-dessous d'une valeur moyenne. Une
20 épaisseur moyenne visée du revêtement sec de 40 µm peut être aisément obtenue par réglage de l'ouverture de la fente mentionnée ci-dessus, faisant varier l'épaisseur de la nappe liquide.

REVENDICATIONS

1. Composition de peinture aqueuse applicable sur un substrat verrier par la technique du rideau, caractérisée en ce qu'elle contient au moins 0,03 et au plus 0,08 % en poids de polyacrylamide partiellement hydrolysé.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyacrylamide partiellement hydrolysé a une masse moléculaire mesurée par fractionnement d'écoulement de champ par écoulement asymétrique au moins égale à 10^6 Dalton.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que ladite masse moléculaire est au moins égale à $3 \cdot 10^6$ Dalton.

4. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que ladite masse moléculaire est au plus égale à $30 \cdot 10^6$ Dalton.

5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est basique et en ce qu'au moins 20 % des fonctions amide du polyacrylamide sont hydrolysées en COO^- .

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'au plus 80 % des fonctions amide du polyacrylamide sont hydrolysées en COO^- .

7. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que sa teneur en extrait sec est au moins égale à 30, et par ordre croissant de préférence, 35 et 40 % en poids.

8. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que sa teneur en extrait sec est au plus égale à 75, et par ordre croissant de préférence, 70 et 65 % en poids.

9. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est à base de liant au silicate.

10. Procédé d'application d'une composition de peinture aqueuse selon l'une des revendications précédentes par la technique du rideau en un seul passage.

5

11. Substrat verrier revêtu au moyen d'une composition selon l'une des revendications 1 à 9 ou par la mise en œuvre du procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le revêtement de peinture est exempt de trou.

10

12. Substrat selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'épaisseur du revêtement de peinture sec ne varie pas de plus de 5 % au-dessus ou en-dessous d'une valeur moyenne.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2017/050744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D133/26
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 001 154 A (SCHMIDT DONALD L) 4 January 1977 (1977-01-04) column 1, line 5 - line 10 column 2, line 8 - line 12 column 3, line 2 - line 40; claim 1; example 1	1-12
X	----- DATABASE WPI Week 198131 Thomson Scientific, London, GB; AN 1981-56077D XP002759356, & JP S56 72071 A (ASAHI GLASS CO LTD) 16 June 1981 (1981-06-16) abstract ----- -/--	1,11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 May 2017

Date of mailing of the international search report

02/06/2017

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Giani, Elena

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2017/050744

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 7 976 904 B2 (BARCOCK RICHARD A [GB] ET AL) 12 July 2011 (2011-07-12) column 3, line 9 - column 23, line 3; examples 3, 4 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/050744

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4001154	A	04-01-1977	NONE	

JP S5672071	A	16-06-1981	JP S5672071 A	16-06-1981
			JP S6115911 B2	26-04-1986

US 7976904	B2	12-07-2011	AT 538248 T	15-01-2012
			BR PI0513934 A	20-05-2008
			CA 2572813 A1	02-02-2006
			CN 1989298 A	27-06-2007
			EP 1771624 A2	11-04-2007
			ES 2378175 T3	09-04-2012
			PT 1771624 E	07-02-2012
			US 2008317963 A1	25-12-2008
			WO 2006010927 A2	02-02-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/050744

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09D133/26 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 001 154 A (SCHMIDT DONALD L) 4 janvier 1977 (1977-01-04) colonne 1, ligne 5 - ligne 10 colonne 2, ligne 8 - ligne 12 colonne 3, ligne 2 - ligne 40; revendication 1; exemple 1 -----	1-12
X	DATABASE WPI Week 198131 Thomson Scientific, London, GB; AN 1981-56077D XP002759356, & JP S56 72071 A (ASAHI GLASS CO LTD) 16 juin 1981 (1981-06-16) abrégé ----- -/-	1,11
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
19 mai 2017		02/06/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Giani, Elena

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/050744

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 7 976 904 B2 (BARCOCK RICHARD A [GB] ET AL) 12 juillet 2011 (2011-07-12) colonne 3, ligne 9 - colonne 23, ligne 3; exemples 3, 4 -----	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/050744

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4001154	A	04-01-1977	AUCUN	

JP S5672071	A	16-06-1981	JP S5672071 A	16-06-1981
			JP S6115911 B2	26-04-1986

US 7976904	B2	12-07-2011	AT 538248 T	15-01-2012
			BR PI0513934 A	20-05-2008
			CA 2572813 A1	02-02-2006
			CN 1989298 A	27-06-2007
			EP 1771624 A2	11-04-2007
			ES 2378175 T3	09-04-2012
			PT 1771624 E	07-02-2012
			US 2008317963 A1	25-12-2008
			WO 2006010927 A2	02-02-2006
