

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 045 596

②1 N° d'enregistrement national : **15 62678**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 03 C 4/02 (2017.01), C 03 C 3/085, 21/00, B 32 B 17/10**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17.12.15.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 23.06.17 Bulletin 17/25.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : CLAIREAUX CORINNE, FREDY CAROLE et CINTORA GONZALEZ.

⑦3 Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE.

⑦4 Mandataire(s) : SAINT-GOBAIN RECHERCHE.

⑤4 VERRE MINCE COLORE RENFORCE CHIMIQUEMENT.

⑤7 La présente invention porte sur une feuille de verre coloré de type aluminosilicate renforcé chimiquement par échange ionique, sur un vitrage feuilleté comprenant une telle feuille et sur le procédé de fabrication d'un tel vitrage.

FR 3 045 596 - A1



VERRE MINCE COLORÉ RENFORCÉ CHIMIQUEMENT

La présente invention porte sur un verre mince coloré renforcé
5 chimiquement. Ce verre mince coloré peut être une des feuilles de verre d'un
vitrage feuilleté et ainsi être utilisé par exemple pour des applications dans le
domaine de l'automobile.

Les vitrages colorés sont couramment utilisés dans le domaine des
transports et du bâtiment et sont obtenus en introduisant dans la
10 composition chimique des verres des agents colorants, comme par exemple
des oxydes de fer, des oxydes de cobalt et/ou des oxydes de nickel, qui
permettent de modifier la transmission lumineuse et la transmission
énergétique du verre. Ainsi pour des vitrages de toits ou de lunettes arrière,
les constructeurs cherchent à réduire la transmission lumineuse pour le
15 confort des passagers et du conducteur.

Une des tendances actuelles, notamment dans le domaine de
l'automobile où on cherche à diminuer le poids des véhicules, consiste à
diminuer les épaisseurs des feuilles de verre constituant les vitrages
automobiles. Fabriquer un vitrage feuilleté avec deux feuilles de verre mince
20 reste encore aujourd'hui difficile, puisque le produit final ne possède pas la
rigidité nécessaire pour des applications automobiles. Une des solutions
adoptées consiste à utiliser des vitrages feuilletés dans lesquels seule une des
feuilles de verre constitutives du vitrage feuilleté est une feuille de verre
mince. Ce type de vitrage est par conséquent asymétrique. Il est nécessaire
25 que les vitrages feuilletés asymétriques même allégés présentent une
résistance mécanique compatible avec les applications recherchées et qu'il
reste possible de les fabriquer par des procédés habituels de formage et de
mise en forme. Une des possibilités permettant de renforcer la résistance
mécanique du vitrage consiste à utiliser au moins une feuille de verre qui
30 possède une zone superficielle en compression et une zone centrale en
tension. Ce type de feuille de verre est notamment obtenu en lui faisant subir
un procédé de trempe thermique ou chimique. La trempe chimique est un
procédé qui consiste à réaliser un échange ionique au sein de la feuille de

verre : la substitution superficielle d'un ion (généralement un ion alcalin tel que le sodium ou le lithium) par un ion de rayon ionique plus grand (généralement un autre ion alcalin, tel que le potassium ou le sodium) depuis la surface du verre jusqu'à une profondeur communément désignée par « profondeur d'échange », permet de créer en surface de la feuille de verre des contraintes résiduelles de compression jusqu'à une certaine profondeur, souvent appelée « profondeur de compression ». Cette profondeur dépend notamment de la durée du traitement d'échanges d'ions, de la température à laquelle celui-ci est réalisé et également de la composition de la feuille de verre. Il est nécessaire de trouver un compromis entre la durée et la température de ce traitement, prenant notamment en compte les contraintes de production dans les lignes de fabrication des vitrages. Dans le cas des verres colorés, il est connu que certains agents colorants comme notamment l'oxyde de fer, couramment utilisés dans les compositions verrières ont tendance à réduire le renforcement chimique puisque la présence de fer dans les compositions verrières entraîne une diminution de la profondeur d'échange. Il est donc nécessaire d'adapter les compositions chimiques des verres colorés pour qu'elles soient compatibles avec des procédés de trempe chimique.

Un vitrage feuilleté asymétrique comprenant une feuille de verre trempée chimiquement est donc souvent un vitrage constitué de deux feuilles de verre d'épaisseur différente et également de composition chimique différente. Or, pour les applications souhaitées et notamment dans le domaine des transports (automobile, avions, hélicoptères..), il est nécessaire de donner une certaine courbure au vitrage et de réaliser un bombage des feuilles de verre constitutives du vitrage avant leur assemblage. Il est avantageux d'utiliser des techniques de bombage qui permettent de bomber simultanément les feuilles de verre. Ceci permet en particulier de s'assurer que les feuilles présenteront exactement les mêmes courbures, ce qui facilitera leur assemblage. Dans les procédés de bombage, les deux feuilles de verre sont posées l'une sur l'autre et sont supportées le long de leurs parties d'extrémités marginales d'une façon sensiblement horizontale par un cadre ou squelette ayant le profil désiré, c'est-à-dire le profil définitif

du vitrage après assemblage. La feuille de verre d'épaisseur la plus mince est positionnée sur la feuille de verre plus épaisse de sorte que l'appui de la feuille mince sur la feuille plus épaisse se fasse de façon homogène sur la totalité des zones en contact. Ainsi positionnées sur le cadre, les deux
5 feuilles de verre passent dans un four de bombage. Etant donné que les deux feuilles de verre ont des compositions chimiques différentes, leur comportement pendant cette étape de bombage est différent et le risque d'apparition de défauts ou contraintes résiduelles peut être par conséquent augmenté.

10 La demande de brevet WO2014/ 120641 décrits des verres colorés dont la composition chimique a été modifiée pour pouvoir être trempés chimiquement. Toutefois, la plupart des verres décrits dans ce document sont noirs. Ils ont une teneur très élevée en oxyde d'aluminium, introduit pour compenser la présence de fer défavorable à la trempe chimique. Cette
15 augmentation d'alumine n'est pas souhaitable car elle entraîne une augmentation rapide de la viscosité du verre et par conséquent des coûts de procédés plus élevés. D'autre part, les compositions de verre décrites dans cette demande de brevet n'ont pas nécessairement les propriétés souhaitées permettant un bombage simultané avec une feuille de verre silico-sodo-
20 calcique.

On cherche donc à obtenir des compositions de verre qui soient à la fois colorés, avec différentes colorations possibles (vert, bleu ou gris en fonction des colorants choisis), qui permettent d'être trempés chimiquement, même avec une teneur importante en colorants et qui puissent être bombées
25 simultanément avec une feuille de verre de type silico-sodo-calcique lors du procédé de fabrication de vitrages feuilletés. C'est dans ce cadre que s'inscrit la présente invention dont un des objets porte sur une feuille de verre coloré renforcée chimiquement. Un autre objet de l'invention porte sur un vitrage feuilleté comprenant au moins une feuille de verre coloré renforcée
30 chimiquement. Le procédé de fabrication d'un tel vitrage feuilleté est également un objet de l'invention.

A cet effet, l'invention a pour objet une feuille de verre coloré renforcée chimiquement par un échange ionique comprenant les oxydes suivants dans les gammes de teneurs pondérales définies ci-après :

	SO ₂	entre 59,20 et 68,00%
5	Al ₂ O ₃	entre 3,00 et 8,00%
	MgO	entre 6,00 et 9,00% si la teneur en Al ₂ O ₃ est comprise entre 5,00 et 8,00% et si le rapport SO ₂ /Al ₂ O ₃ est supérieur ou égal à 7,8 ou
10		entre 8,00 et 10,00 % si la teneur en Al ₂ O ₃ est comprise entre 3,00 et 5,00% et si le rapport SO ₂ /Al ₂ O ₃ est supérieur ou égal à 24,
	Na ₂ O	entre 9,00 et 16,00%
	K ₂ O	entre 5,00 et 11,00%
	B ₂ O ₃	entre 0 et 3,00%
15	CaO	entre 0 et 1,00%

et les agents colorants suivants dans les gammes de teneurs pondérales définies ci-après :

	Fe ₂ O ₃ total	entre 0,05 et 6,00%
	CoO	entre 0 et 2,00%
20	NiO	entre 0 et 1,00%
	Se	entre 0 et 0,10%

le verre présentant un facteur redox compris entre 0,10 et 0,65.

Les feuilles de verres présentant cette composition peuvent avoir une coloration verte, bleue ou grise, en fonction des agents introduits qu'elles contiennent et de leurs quantités respectives.

D'autres agents colorants choisis parmi les oxydes de vanadium, de chrome, de manganèse, de cuivre, d'argent, de titane, d'étain, de lanthanides, et/ou les sulfures par exemple comme les sulfures de cadmium peuvent être ajoutés dans la composition dans une teneur pondérale inférieure à 1,00%

La feuille de verre peut également comprendre d'autres additifs comme par exemple des agents modifiant les propriétés optiques dans certaines parties du spectre, notamment dans le domaine de l'ultraviolet, tels

que CeO_2 , WO_3 , La_2O_3 et V_2O_5 , la teneur pondérale totale de ces additifs n'excédant pas 2,00% de préférence 1,00%

Les feuilles de verre ainsi colorées sont notamment caractérisées par leur transmission lumineuse sous illuminant A (TLA) au sens de la norme ISO 11664-2 avec comme observateur celui de référence CIE 1931 au sens de la norme ISO 11664-1 et par leur transmission énergétique totale au sens de la norme ISO 9050 : 2003 pour une épaisseur donnée.

Le niveau de coloration des verres est déterminé en indiquant les coordonnées colorimétriques CIE $L^*a^*b^*$, pour lesquels L^* correspond à la clarté et a^* et b^* sont des paramètres qui expriment l'écart de la couleur par rapport à celle d'une surface grise de même clarté. L'illuminant utilisé est l'illuminant D65 et l'observateur est celui de référence CIE 1964 au sens des normes ISO 11664-1 et -2.

La teneur en fer totale est exprimée sous la forme d'oxyde Fe_2O_3 . L'oxyde de fer peut être présent sous forme ferrique ou ferreuse. L'expression « Fe_2O_3 total » doit donc se comprendre comme désignant la totalité de l'oxyde de fer présent dans le verre, c'est-à-dire sous les deux formes possibles, mais exprimée sous la forme de Fe_2O_3 . Le facteur redox est défini comme étant le rapport de la teneur pondérale de l'oxyde ferreux exprimé sous forme de FeO à la teneur pondérale en fer total exprimé sous la forme Fe_2O_3 .

La présence de fer dans les compositions de verre donne une coloration bleu-verte en fonction du redox et diminue les transmissions lumineuse et énergétique du verre.

L'oxyde de cobalt participe à la coloration bleue de la feuille de verre.

L'oxyde de nickel donne une coloration brune/grise à la feuille de verre.

En faisant varier les teneurs en colorants, une large gamme de coloration est ainsi accessible, tout en maintenant la possibilité de renforcer chimiquement la feuille de verre, sans que les propriétés optiques soient fortement modifiées.

La teneur en SiO_2 , principal oxyde formateur du verre, est comprise entre 59,20% et 68,00 % en poids. Cette gamme permet avantageusement

d'avoir des compositions stables, qui présentent une bonne aptitude au renforcement chimique et des viscosités compatibles avec les procédés de fabrication des feuilles de verre usuels (flottage du verre sur bain de métal fondu) et avec les procédés de bombage pour s'assurer d'un bombage simultané lors de la fabrication d'un vitrage feuilleté comprenant une feuille
5 de type silico-sodo-calcique.

La teneur pondérale en Al_2O_3 est comprise entre 3 et 8% ce qui permet de jouer sur la viscosité du verre de façon à rester dans des gammes de viscosité qui permettent de fabriquer les verres sans augmenter les
10 températures de formage. L'alumine a également une influence sur les performances au niveau du renforcement chimique des verres.

Les oxydes de sodium et de potassium permettent de maintenir les températures de fusion et la viscosité des verres dans les limites acceptables. La présence simultanée de ces deux oxydes a notamment pour avantage
15 d'augmenter la résistance hydrolytique des verres et la vitesse d'interdiffusion entre les ions sodium et potassium.

La teneur pondérale en oxyde de magnésium varie entre 6 et 10% mais doit être ajustée en fonction de la teneur pondérale en Al_2O_3 et en SO_2 . Cet oxyde favorise la fusion des compositions de verre et améliore la viscosité aux
20 hautes températures, tout en contribuant à l'augmentation de la résistance hydrolytique des verres.

La teneur pondérale en oxyde en calcium est limitée à 1,00% car cet oxyde est nuisible pour la trempe chimique.

Avantageusement, la feuille de verre est renforcée par un échange
25 d'ions sodium par des ions potassium. Elle est renforcée par échange d'ions superficiels sur une profondeur d'échange d'ion d'au moins 30 μm , préférentiellement sur une profondeur d'au moins 35 μm . La profondeur d'échange est estimée par la méthode de la prise de poids. Elle est déduite à partir de la prise de masse des échantillons en supposant que le profil de
30 diffusion est approximé par une fonction '*erfc*' avec pour convention que la profondeur d'échange correspond à la profondeur pour laquelle la concentration en ion potassium est égale à celle de la matrice verrière à 0,5% près (comme décrit dans René Gy, Ion exchange for glass strengthening,

Materials Science and Engineering: B, Volume 149, Issue 2, 25 March 2008, Pages 159-165). Ici l'épaisseur de l'éprouvette est négligeable devant les dimensions de l'échantillon testé et la prise de poids Δm peut être reliée à la profondeur d'échange e_{ech} par la formule

$$e_{ech} = \sqrt{\pi} \frac{\Delta m}{m_i} \frac{M_{tot} e_v}{\alpha_{Na2O} \cdot (M_{K2O} - M_{Na2O})}$$

5

avec m_i la masse initiale de l'éprouvette, M_{tot} la masse molaire totale du verre, M_{K2O} et M_{Na2O} les masses molaires des oxydes K_2O et Na_2O respectivement, α_{Na2O} le pourcentage molaire de sodium, e_v l'épaisseur de l'éprouvette.

10

Un autre objet de l'invention porte sur un vitrage feuilleté comprenant au moins une feuille de verre telle que décrit ci-avant.

Le vitrage feuilleté selon l'invention comprend au moins une première feuille de verre de type silico-sodo-calcique, un intercalaire polymérique et une seconde feuille de verre qui a la composition décrite ci-avant et qui est colorée.

Il est essentiel que les deux feuilles de verre constitutives du vitrage selon la présente invention puissent être bombées de façon simultanée. Le vitrage feuilleté selon l'invention est caractérisé par le fait que l'écart entre les températures de chacune des feuilles de verre constitutives du vitrage pour lesquelles la viscosité vaut $10^{10,3}$ Poises, notée $T(\log \eta=10,3)$ est inférieure, en valeur absolue, à $30^\circ C$. Cette température est obtenue en effectuant la moyenne entre la température supérieure de recuisson, c'est-à-dire la température à laquelle la viscosité du verre vaut 10^{13} Poises et la température de ramollissement, c'est-à-dire la température à laquelle la viscosité du verre vaut $10^{7,6}$ Poises pour chacune des feuilles de verre. La température supérieure de recuisson correspond à la température pour laquelle la viscosité du verre est assez forte pour que la disparition des contraintes puisse s'effectuer totalement en un temps déterminé (temps de relaxation des contraintes d'environ 15 minutes). Cette température est également parfois appelée « température de relaxation des contraintes ». Les mesures de cette température sont effectuées classiquement selon la norme

30

NF B30-105. La température de ramollissement, également parfois appelée « température de Littleton » est quant à elle définie comme étant la température à laquelle un fil de verre d'un diamètre d'environ 0,7 mm et de longueur 23,5 cm s'allonge de 1mm/ min, sous son propre poids (norme ISO 7884-6). Cette température peut être mesurée ou calculée comme expliqué dans la publication Fluegel A. 2007, Europ. J. Glass Sci. Technol. A 48 (1) 13-30. Préférentiellement, l'écart entre la température T_1 ($\log \eta=10,3$) de la première feuille de verre et la température T_2 ($\log \eta=10,3$) de la deuxième feuille de verre est inférieure en valeur absolue à 23°C. Ce faible écart de température permet de s'assurer que les deux feuilles de verre du vitrage selon l'invention peuvent être bombées simultanément, puis assemblées avec l'intercalaire polymérique, sans risquer de faire apparaître des défauts tels que des défauts optiques dans le vitrage.

Ainsi, en associant une première feuille de verre de type silico-sodo calcique avec une deuxième feuille de verre de type aluminosilicate de composition chimique décrite ci-avant, les inventeurs ont découvert qu'il était possible d'obtenir par bombage simultané des deux feuilles de verre un vitrage présentant les propriétés de résistance mécanique et de coloration recherchées.

La seconde feuille de verre est un verre de type aluminosilicate coloré, comprenant les oxydes suivants dans les gammes de teneurs pondérales définies ci-après :

	SiO ₂	entre 59,20 et 68,00%
	Al ₂ O ₃	entre 3,00 et 8,00%
25	MgO	entre 6,00 et 9,00% si la teneur en Al ₂ O ₃ est comprise entre 5,00 et 8,00% et si le rapport SiO ₂ /Al ₂ O ₃ est supérieur ou égal à 7,8 ou entre 8,00 et 10,00 % si la teneur en Al ₂ O ₃ est comprise entre 3,00 et 5,00% et si le rapport SiO ₂ /Al ₂ O ₃ est supérieur ou égal à 24,
30	Na ₂ O	entre 9,00 et 16,00%
	K ₂ O	entre 5,00 et 11,00%
	B ₂ O ₃	entre 0 et 3,00%

CaO entre 0 et 1,00%

et les agents colorants suivants dans les gammes de teneurs pondérales définies ci-après :

Fe₂O₃ total entre 0,05 et 6,00%

5 CoO entre 0 et 2,00%

NiO entre 0 et 1,00%

Se entre 0 et 0,10%

le verre présentant un facteur redox compris entre 0,10 et 0,65.

10 Elle possède une température T₂ (log η=10,3) proche de la température T₁ (log η=10,3) de la première feuille de verre, ce qui permet de bomber les deux feuilles simultanément de façon plus aisée.

La première feuille de verre est de type silico-sodo-calciq ue et comprend les oxydes suivants dans les gammes de teneurs pondérales définies ci-après :

15 SiO₂ entre 65,00 et 75,00%

Na₂O entre 10,00 et 20,00%

CaO entre 2,00 et 15,00%

Al₂O₃ entre 0 et 5,00%

MgO entre 0 et 5,00%

20 K₂O entre 0 et 5,00%

Les compositions des premières et deuxièmes feuilles de verre mentionnées ci-dessus n'indiquent que les constituants essentiels. Elles ne donnent pas les éléments mineurs de la composition, comme les agents affinants classiquement utilisés tels que les oxydes d'arsenic, d'antimoine, d'étain, de 25 cérium, les halogènes ou les sulfures métalliques.

Les feuilles de verre constitutives du vitrage feuilleté selon la présente invention sont d'épaisseurs différentes et la première feuille de verre est la feuille la plus épaisse. La première feuille de verre a une épaisseur d'au plus 2,1 mm, de préférence d'au plus 1,6 mm. La deuxième feuille de verre qui 30 est plus mince que la première a une épaisseur d'au plus 1,5 mm. Préférentiellement, cette feuille a une épaisseur d'au plus 1,1 mm voire est inférieure à 1mm. Avantagement, la deuxième feuille de verre a une épaisseur inférieure ou égale à 0,7 mm. L'épaisseur de la feuille est d'au

moins 50 µm. Le fait d'utiliser des feuilles de verre mince permet d'alléger le vitrage feuilleté et par conséquent répond aux spécifications demandées actuellement par les constructeurs qui cherchent à diminuer le poids des véhicules.

5 L'intercalaire polymérique placé entre les deux feuilles de verre est constitué d'une ou plusieurs couches de matériau thermoplastique. Il peut notamment être en polyuréthane, en polycarbonate, en polyvinylbutyral (PVB), en polyméthacrylate de méthyle (PMMA), en éthylène vinyl acétate (EVA) ou en résine ionomère. L'intercalaire polymérique peut se présenter
10 sous la forme d'un film multicouche, possédant des fonctionnalités particulières comme par exemple de meilleures propriétés acoustiques, anti UV, anti IR, ... De façon classique, l'intercalaire polymérique comprend au moins une couche de PVB. L'épaisseur de l'intercalaire polymérique est compris entre 50 µm et 4 mm. Généralement, son épaisseur est inférieure à
15 1mm. Dans les vitrages automobiles, l'épaisseur de l'intercalaire polymérique est classiquement de 0,76 mm. Lorsque les feuilles de verre constitutives du vitrage sont très minces, il peut être avantageux d'utiliser une feuille polymérique d'une épaisseur supérieure à 1mm voire supérieure à 2 ou 3 mm pour conférer de la rigidité au vitrage feuilleté, sans apporter un
20 alourdissement trop important.

L'invention a également pour objet un procédé d'obtention du vitrage feuilleté selon la présente invention, comprenant une étape de bombage simultané de la première et la deuxième feuille de verre, une étape
25 d'échange ionique de la deuxième feuille de verre et une étape d'assemblage des deux feuilles de verre avec l'intercalaire polymérique.

Les feuilles de verre constitutives du vitrage selon la présente invention peuvent être fabriquées selon différents procédés connus, tels que le procédé de flottage (ou encore « float ») dans lequel le verre fondu est déversé sur un
30 bain d'étain en fusion, et le procédé de laminage entre deux rouleaux (ou encore « fusion draw »), dans lequel le verre fondu déborde d'un canal et vient former une feuille par gravité, ou encore le procédé dit « down-draw »,

dans lequel le verre fondu s'écoule vers le bas par une fente, avant d'être étiré à l'épaisseur voulue et simultanément refroidi.

L'étape de bombage des première et deuxième feuilles de verre est réalisée de façon simultanée. Les deux feuilles de verre sont positionnées l'une au-dessus de l'autre dans un cadre ou squelette de bombage, la feuille de verre la plus mince étant celle du dessus, la plus éloignée du squelette. L'ensemble est ainsi introduit dans un four de bombage. Les deux feuilles sont séparées par un agent pulvérulent de type talc, calcite, ou poudre céramique pour éviter les frottements et le collage d'une feuille sur l'autre. Le bombage ainsi réalisé est un formage par gravité et/ ou par pressage.

L'échange ionique que subit la deuxième feuille de verre est généralement réalisé en plaçant ladite feuille dans un bain rempli d'un sel fondu de l'ion alcalin désiré, par exemple dans un bain de nitrate de potassium. Cet échange a lieu à une température inférieure à la température de transition du verre et à la température de dégradation du bain, avantageusement à une température inférieure à 490°C. La durée de l'échange ionique est inférieure à 24 heures. Cependant, il est souhaitable qu'il soit plus court pour être compatible avec les productivités des procédés de fabrication des vitrages feuilletés pour l'automobile. La durée de traitement est avantageusement inférieure ou égale à 4 heures, préférentiellement inférieure ou égale à 2 heures. Les températures et les durées d'échange sont à ajuster en fonction de la composition du verre, de l'épaisseur de la feuille de verre et du niveau de contraintes souhaité. L'échange ionique peut être avantageusement suivi d'une étape de traitement thermique pour diminuer la contrainte de tension à cœur et augmenter la profondeur en compression.

L'étape d'assemblage consiste ensuite à assembler les deux feuilles de verre avec l'intercalaire thermoplastique par mise sous pression dans un autoclave et élévation de la température.

Le vitrage feuilleté selon la présente invention constitue avantageusement un vitrage pour l'automobile. La première feuille de type silico-sodo-calcique et la seconde feuille plus mince de type aluminosilicate sont bombées ensemble avant d'être assemblées avec l'intercalaire

polymérique pour former le vitrage selon la présente invention. La deuxième feuille est celle qui est au-dessus dans le cadre de bombage. Une fois montée dans le véhicule, cette deuxième feuille de verre correspond avantagement à la feuille de verre interne, c'est-à-dire celle placée vers l'intérieur de l'habitacle. La première feuille de verre est donc celle qui est placée vers l'extérieur. Les feuilles de verre peuvent ainsi être assemblées directement après l'étape de bombage, sans nécessiter l'inversion de l'ordre des feuilles de verre.

Il est également possible si la feuille de verre mince colorée doit être située à l'extérieur de l'habitacle, d'inverser les deux feuilles de verre après l'étape de bombage.

Les exemples ci-après illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Des vitrages selon l'invention ont été préparés à partir de différentes feuilles de verre de composition différente. Différentes compositions pour la deuxième feuille de verre ont été préparées et sont données dans les tableaux ci-après :

	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex.6	Ex.7	Ex.8	Ex.9
SO ₂	62.37	61.35	62.34	61.57	61.69	59.41	63.34	64.25	60.23
Al ₂ O ₃	7.89	7.80	7.93	7.86	7.84	7.57	2.58	2.56	7.59
MgO	8.43	8.35	8.41	8.38	8.85	6.44	9.26	8.06	8.17
Na ₂ O	11.75	11.75	11.85	11.55	11.75	11.10	9.34	9.38	11.53
K ₂ O	9.51	9.68	9.21	9.27	9.71	9.12	8.40	8.64	9.35
Fe ₂ O ₃ total	0.05	1.07	0.05	0.06	0.05	5.04	5.62	5.66	1.62
CoO	-	-	0.21	1.31	0,11	0,55	0,60	0.60	1.51
NiO	-	-	-	-	-	0.77	0.86	0.85	-
redox	0.5	0.17	0.46	n.d.	0.306	0.14	0.13	0.13	0.10
total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tableau 1

n.d. : non déterminé

	Ex10	Ex11	Ex12	Ex13	Ex14
SO ₂	58.79	59.90	56.41	58.20	60.11
Al ₂ O ₃	7.51	8.57	11.54	7.96	7.10
MgO	7.97	8.12	7.20	7.70	8.77
Na ₂ O	11.14	11.12	10.13	10.74	8.71
K ₂ O	9.20	9.55	8.27	8.72	7.93
Fe ₂ O ₃ total	5.39	2.74	4.97	5.03	5.94
CoO	-	-	0.71	0.90	0.60
NiO	-	-	0.77	0.75	0.84
redox	0.16	0.12	0.18	0.18	0.15
total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tableau 1-suite

5

Les caractéristiques optiques et la transmission lumineuse des échantillons sont mesurées pour une épaisseur de feuille de verre de 0.7 mm. Le facteur de transmission lumineuse globale est mesuré sous illuminant A TL_a entre 380 et 780 nm. Le facteur de transmission énergétique globale TE intégrée entre 295 et 2500 nm selon la norme ISO 9050 (Parry Moon masse d'air 1.5) est également indiqué pour certains exemples.

10

Le tableau suivant 2 présente les résultats obtenus :

	Ex. 1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex.6	Ex.7
TLa (0.7 mm)	90	88	25	0.8	45	0.8	0.8
TE (0.7 mm)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14.6	12.7
L*	14	95	60	15	75	8.5	7.6
a*	-8	-1.9	12	101	1.5	3.9	-3.6
b*	1.5	1.2	-50	-98	-30	-17.5	-6.5

Tableau 2

n.d. : non déterminé

	Ex.8	Ex.9	Ex10	Ex11	Ex12	Ex13	Ex14
TLa (0.7 mm)	0.9	0.13	50	80	1.66	0.9	1.1
TE (0.7 mm)	14.4	30.8	n.d.	n.d.	13.5	10.9	12.8
L*	9	0	75	92	14	9	10.6
a*	1.6	58.8	-7.4	-4.3	-7.8	-2.8	-7.6
b*	-14.6	-55.1	30	7.6	1.2	-8.4	0.8

5

Tableau 2-suite

n.d. : non déterminé

Les caractérisations optiques montrent que les feuilles de verre peuvent avoir des niveaux de transmission très différents et également des colorations très variées, en fonction des teneurs pondérales en agents colorants. Les exemples 1, 2, 10 et 11 sont des verres de couleur verte. Les exemples 3, 4 et 5 sont des verres de couleur bleue et les exemples 6 à 9, et 12 à 14 sont des verres de couleur noire.

10

Le tableau 3 donne les valeurs des températures supérieures de recuisson $T(\log \eta=13)$ obtenue par dilatométrie, les températures de Littleton, les températures pour lesquelles la viscosité du verre vaut 10,3 Poises $T(\log \eta=7,6)$, ainsi que la profondeur d'échange après un échange ionique d'une durée de 4 h à une température de 440°C pour chacune des compositions données dans le tableau ci-dessus (épaisseur des échantillons testés 0.72 mm).

	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex.6	Ex.7	Ex.8
$T(\log \eta=13)$ en °C	557	548	553	553	554	538	550	541
$T(\log \eta=7,6)$ en °C	724	732	740	737	740	715	724	716
$T(\log \eta=10,3)$ En °C	641	640	647	649	647	627	637	629
Profondeur d'échange (μm)	58	37	45	35.1	35.9	30.4	35.5	37.7

	Ex9	Ex10	Ex11	Ex12	Ex13	Ex14
$T(\log \eta=13)$ en °C	552	545	573	578	551	578
$T(\log \eta=7,6)$ en °C	734	717	737	757	728	754
$T(\log \eta=10,3)$ En °C	643	631	655	667.5	639.5	666
Profondeur d'échange (μm)	34.1	23.2	29.1	20.9	25.8	25.1

Tableau 3

Les exemples 10 à 14 sont des exemples non conformes à l'invention : les profondeurs d'échange sont inférieures à 30 μm pour tous ces échantillons.

5 Des vitrages selon la présente invention sont fabriqués en utilisant une première feuille de verre de composition suivante:

	SiO_2	71,50%
	Na_2O	14,10%
	CaO	8,75%
10	Al_2O_3	0,80%
	MgO	4,00%
	K_2O	0,25%
	Divers	0.6%

Les températures caractéristiques de cette composition sont respectivement 15 545°C et 725°C pour $T(\log \eta=13)$ et $T(\log \eta=7,6)$. La température $T(\log \eta=10,3)$ vaut donc 635°C.

Les vitrages feuilletés asymétriques sont fabriqués en utilisant une première 20 feuille de verre de la composition silico-sodo-calciq ue donnée ci-dessus d'une épaisseur de 1,6 mm, un intercalaire en PVB d'une épaisseur de 0,76 mm et une deuxième feuille de verre d'une épaisseur de 0.7 mm dont la composition est donnée dans le tableau 1.

Toutes les compositions des exemples ci-dessus, à l'exception des exemples 25 12 et 14 ont un écart de température entre la température $T_1(\log \eta=10,3)$ de la première feuille de verre de type silico-sodo-calciq ue et la température $T_2(\log \eta=10,3)$ de la seconde feuille de verre de type aluminosilicate des feuilles de verres inférieur, en valeur absolue, à 30°C, ce qui rend les deux feuilles de verre bombables simultanément.

30

Seuls les verres préparés avec une seconde feuille de verre conforme à l'invention (ex 1 à 9) permettent d'obtenir des vitrages feuilletés qui

répondent à la fois aux critères de résistance mécanique, de coloration et de possibilité de bombage simultané.

REVENDEICATIONS

5 1. Feuille de verre coloré de composition aluminosilicate renforcé chimiquement par un échange ionique caractérisée en qu'elle comprend les oxydes suivants dans les gammes de teneurs pondérales définies ci-après :

	SiO_2		entre 59,20 et 68,00%
10	Al_2O_3		entre 3,00 et 8,00%
	MgO		entre 6,00 et 9,00% si la teneur en Al_2O_3 est comprise entre 5,00 et 8,00% et si le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est supérieur ou égal à 7,8 ou
			entre 8,00 et 10,00 % si la teneur en Al_2O_3 est comprise
15			entre 3,00 et 5,00% et si le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est supérieur ou égal à 24,
	Na_2O		entre 9,00 et 16,00%
	K_2O		entre 5,00 et 11,00%
	B_2O_3		entre 0 et 3,00%
20	CaO		entre 0 et 1,00%

et les agents colorants suivants dans les gammes de teneurs pondérales définies ci-après :

	Fe_2O_3 total		entre 0,05 et 6,00%
	CoO		entre 0 et 2,00%
25	NiO		entre 0 et 1,00%
	Se		entre 0 et 0,10%

le verre présentant un facteur redox compris entre 0.10 et 0.65

30 2. Feuille selon la revendication précédente caractérisée en ce qu'elle comprend d'autres agents colorants choisis parmi les oxydes de vanadium, de chrome, de manganèse, de cuivre, d'étain, de lanthanides, d'argent, de titane, et/ou des sulfures dans une teneur pondérale inférieure à 1,00%

3. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle renforcée par trempe chimique avec une profondeur d'échange d'ion d'au moins 30 μm , de préférence d'au moins 35 μm .
4. Vitrage feuilleté caractérisée en ce qu'il comprend au moins une première
5 feuille de verre de type silico-sodo-calcique, un intercalaire polymérique et une seconde feuille de verre comprenant les oxydes suivants dans les gammes de teneurs pondérales définies ci-après :

	SiO_2	entre 59,20 et 68,00%
	Al_2O_3	entre 3,00 et 8,00%
10	MgO	entre 6,00 et 9,00% si la teneur en Al_2O_3 est comprise entre 5,00 et 8,00% et si le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est supérieur ou égal à 7,8 ou entre 8,00 et 10,00 % si la teneur en Al_2O_3 est comprise entre 3,00 et 5,00% et si le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est
15		supérieur ou égal à 24,
	Na_2O	entre 9,00 et 16,00%
	K_2O	entre 5,00 et 11,00%
	B_2O_3	entre 0 et 3,00%
	CaO	entre 0 et 1,00%

- 20 et les agents colorants suivants dans les gammes de teneurs pondérales définies ci-après :

	Fe_2O_3 total	entre 0,05 et 6,00%
	CoO	entre 0 et 2,00%
	NiO	entre 0 et 1,00%
25	Se	entre 0 et 0,10%

le verre présentant un facteur redox compris entre 0.10 et 0.65.

5. Vitrage selon la revendication précédente caractérisé en ce que la première feuille de verre est un verre de type silico-sodo-calcique comprenant les oxydes suivants dans les gammes de teneurs pondérales
30 définies ci-après :

	SiO_2	entre 65,00 et 75,00%
	Na_2O	entre 10,00 et 20,00%
	CaO	entre 2,00 et 15,00%

Al₂O₃ entre 0 et 5,00%

MgO entre 0 et 5,00%

K₂O entre 0 et 5,00%

- 5 6. Vitrage selon l'une des revendications 4 ou 5 caractérisé en ce que l'écart entre les températures $T(\log \eta=10,3)$ de chacune des feuilles de verres pour lesquelles la viscosité vaut $10^{10,3}$ Poises est inférieure, en valeur absolue, à 30°C et de préférence inférieure, en valeur absolue, à 23°C.
- 10 7. Vitrage selon l'une des revendications 4 à 6 caractérisé en ce que la première feuille de verre a une épaisseur d'au plus 2,1 mm, de préférence d'au plus 1,6 mm.
- 15 8. Vitrage selon l'une des revendications 4 à 7 caractérisé en ce que la deuxième feuille de verre qui est plus mince que la première a une épaisseur d'au plus 1,5 mm, de préférence d'au plus 1,1 mm voire inférieure à 1mm.
- 20 9. Vitrage selon l'une des revendications 4 à 8 caractérisé en ce que l'intercalaire polymérique placé entre les deux feuilles de verre est constitué d'une ou plusieurs couches de matériau thermoplastique, notamment en polyuréthane, en polycarbonate, en polyvinylbutyral (PVB), en polyméthacrylate de méthyle (PMMA), en éthylène vinyl acétate (EVA) ou en résine ionomère.
- 25 10. Vitrage selon la revendication 9 caractérisé en ce que l'épaisseur de l'intercalaire polymérique est comprise entre 50 µm et 4 mm.
- 30 11. Procédé de fabrication du vitrage feuilleté selon l'une des revendications 4 à 10 caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de bombage simultané de la première et de la deuxième feuille de verre, une étape d'échange ionique de la deuxième feuille de verre et une étape d'assemblage des deux feuilles de verre avec l'intercalaire polymérique.
12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que l'étape d'échange ionique a lieu à une température inférieure à 490°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, de préférence inférieure ou égale à 4h, voire inférieure ou égale à 2h.

13. Procédé selon l'une des revendications 11 ou 12 caractérisé en ce que pendant l'étape de bombage la seconde feuille de verre plus mince que la première feuille est positionnée au-dessus de la première feuille de verre.
14. Vitrage pour automobile obtenu par le procédé selon l'une des revendications 11 à 13 caractérisé en ce que la deuxième feuille de verre est placée vers l'intérieur de l'habitacle.

10

15

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 820644
FR 1562678

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, des parties pertinentes		
X	WO 2015/059406 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 30 avril 2015 (2015-04-30)	1-14	C03C4/02 C03C3/085 C03C21/00 B32B17/10
Y	* page 2, ligne 6 - page 5, ligne 22 * * page 6, ligne 31 - page 8, ligne 18 * -----	1-3	
X	WO 2015/059407 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 30 avril 2015 (2015-04-30)	1-10,14	
Y	* page 5, ligne 33 - page 10, ligne 7 * -----	1-3	
Y	EP 1 732 854 B1 (SAINT GOBAIN [FR]) 23 décembre 2009 (2009-12-23) * alinéa [0006] - alinéa [0066]; tableau 1 *	1-3	
Y	EP 1 487 752 B1 (SAINT GOBAIN [FR]) 5 décembre 2012 (2012-12-05) * alinéas [0004] - [0042]; tableaux 1-3 *	1-3	
Y	EP 0 452 207 A1 (SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]) 16 octobre 1991 (1991-10-16) * page 2, ligne 28 - page 3, ligne 16; tableau 1 *	1-3	
Y	US 2014/017499 A1 (YAMAMOTO HIROYUKI [JP]) 16 janvier 2014 (2014-01-16) * alinéas [0010] - [0034] * * alinéas [0053] - [0079]; tableau 1 *	1-3	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C03C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 juillet 2016		Lecerf, Nicolas	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1562678 FA 820644**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 29-07-2016

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2015059406	A1	30-04-2015	CA 2925065	A1 30-04-2015
			CN 104755264	A 01-07-2015
			EP 3060396	A1 31-08-2016
			FR 3012071	A1 24-04-2015
			WO 2015059406	A1 30-04-2015

WO 2015059407	A1	30-04-2015	CA 2926172	A1 30-04-2015
			CN 104755265	A 01-07-2015
			EP 3060397	A1 31-08-2016
			FR 3012072	A1 24-04-2015
			WO 2015059407	A1 30-04-2015

EP 1732854	B1	23-12-2009	AT 452862	T 15-01-2010
			AU 2005229442	A1 13-10-2005
			BR PI0508893	A 11-09-2007
			CN 1956930	A 02-05-2007
			CN 103524036	A 22-01-2014
			EP 1732854	A2 20-12-2006
			ES 2338130	T3 04-05-2010
			FR 2867774	A1 23-09-2005
			JP 5097537	B2 12-12-2012
			JP 2007529400	A 25-10-2007
			KR 20060117371	A 16-11-2006
			SI 1732854	T1 30-04-2010
			US 2007191208	A1 16-08-2007
			US 2010047591	A1 25-02-2010
			WO 2005095297	A2 13-10-2005

EP 1487752	B1	05-12-2012	AU 2003236862	A1 08-10-2003
			BR 0308723	A 28-12-2004
			CN 1653006	A 10-08-2005
			EP 1487752	A1 22-12-2004
			ES 2400705	T3 11-04-2013
			FR 2837817	A1 03-10-2003
			JP 4607462	B2 05-01-2011
			JP 5065435	B2 31-10-2012
			JP 2005528311	A 22-09-2005
			JP 2010150141	A 08-07-2010
			KR 20040094878	A 10-11-2004
			MX PA04009445	A 25-01-2005
			PT 1487752	E 14-03-2013
			SI 1487752	T1 29-03-2013
US 2006234849	A1 19-10-2006			
WO 03080527	A1 02-10-2003			

EP 0452207	A1	16-10-1991	AT 144487	T 15-11-1996

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1562678 FA 820644**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 29-07-2016

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		BR 9101484 A	03-12-1991
		CA 2039959 A1	14-10-1991
		CS 9101063 A2	12-11-1991
		DE 69122798 D1	28-11-1996
		DE 69122798 T2	28-05-1997
		DK 0452207 T3	24-03-1997
		EP 0452207 A1	16-10-1991
		ES 2095305 T3	16-02-1997
		FR 2660921 A1	18-10-1991
		GR 3022323 T3	30-04-1997
		HU 213028 B	28-01-1997
		JP 3609431 B2	12-01-2005
		JP H05330847 A	14-12-1993
		PL 168341 B1	29-02-1996
		PT 97367 A	31-01-1992
		SK 280640 B6	16-05-2000
		TR 28388 A	16-05-1996
		US RE37998 E1	18-02-2003
		US 5352640 A	04-10-1994
		YU 65891 A	05-04-1994

US 2014017499 A1	16-01-2014	JP 2014031305 A	20-02-2014
		US 2014017499 A1	16-01-2014
