



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2014/10/15  
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2015/04/30  
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2016/03/31  
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2014/052625  
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2015/059385  
 (30) Priorité/Priority: 2013/10/22 (FR1360288)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B32B 17/10* (2006.01)  
 (71) Demandeur/Applicant:  
 SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE, FR  
 (72) Inventeurs/Inventors:  
 CLABAU, FREDERIC, FR;  
 LABROT, MICHAEL, DE;  
 LEMAIRE, MARC, FR;  
 DUCLOS, MARIE-CHRISTINE, FR;  
 METAY, ESTELLE, FR  
 (74) Agent: GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) Titre : VITRAGE POUR SYSTEME DE VISUALISATION  
 (54) Title: GLASS PANEL FOR DISPLAY SYSTEM

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention se rapporte à un vitrage pour la visualisation d'informations, en particulier un pare-brise pour automobile ou un vitrage pour bâtiment telle qu'une vitrine, comprenant un assemblage d'au moins deux feuilles transparentes de verre inorganique ou d'une matière plastique, reliées entre elles par un intercalaire d'une matière thermoplastique ou adhésive ou par des feuillets multicouches incorporant un tel intercalaire, vitrage dans lequel au moins un matériau luminophore est intégré permettant ladite visualisation, un desdits luminophores comprenant un noyau benzénique substitué au moins par: -un premier groupement ester —COOR, dans lequel R est un groupement carboné linéaire ou ramifié comprenant une chaîne carbonée principale d'au moins six atomes de carbone consécutifs, ledit groupement R comprenant, si ladite chaîne est linéaire, plus de 10 atomes de carbone au total et, si ladite chaîne est ramifiée, au moins 7 atomes de carbone au total, -de préférence un deuxième groupement —COOR', dans lequel R' est un autre groupement hydrocarboné ou l'hydrogène, ledit deuxième groupement étant de préférence en position para sur le noyau benzénique par rapport audit premier groupement ester, -deux groupements hydroxyles —OH, les deux groupements hydroxyles étant de préférence en position para sur le cycle benzénique.

## (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  
30 avril 2015 (30.04.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2015/059385 A1(51) Classification internationale des brevets :  
B32B 17/10 (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2014/052625(22) Date de dépôt international :  
15 octobre 2014 (15.10.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1360288 22 octobre 2013 (22.10.2013) FR(71) Déposant : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE  
[FR/FR]; 18 avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).(72) Inventeurs : CLABAU, Frédéric; 67 rue Pascal (Bât. C),  
F-75013 Paris (FR). LABROT, Michael; Scherbstrasse  
78a, 52072 Aachen (DE). LEMAIRE, Marc; 32 rue M.  
Dupeuble, F-69100 Villeurbanne (FR). DUCLOS, Marie-  
Christine; 1 Impasse Chatigny, F-69100 Villeurbanne  
(FR). METAY, Estelle; 26 rue Lamartine, F-69120 Vaulx  
en Velin (FR).(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; Dépar-  
tement Propriété Industrielle, 39 quai Lucien Lefranc, F-  
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, 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, KN, KP, KR,  
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), eurasiatique (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 : GLASS PANEL FOR DISPLAY SYSTEM

(54) Titre : VITRAGE POUR SYSTEME DE VISUALISATION

(57) Abstract : The present invention relates to a glass panel for displaying information, in particular a windscreen for a motor vehicle or a glass panel for a building, such as a shop window, including an assembly of at least two transparent sheets of inorganic glass or of a plastic material, joined together by an insert made of a thermoplastic or adhesive material or by multilayer sheets including such an insert, glass panel in which at least one luminophore material is included to make said displaying possible, one of said luminophores including a benzene ring at least substituted by: a first ester group -COOR, wherein R is a straight or branched carbon group including a main carbon chain of at least six consecutive carbon atoms, said group R including, if the chain is straight, more than 10 carbon atoms in total and, if said chain is branched, at least 7 carbon atoms in total; preferably a second group -COOR', wherein R' is another hydrocarbon group or hydrogen, said second group being preferably in para position on the benzene ring relative to said first ester group; and two hydroxyl groups -OH, the two hydroxyl groups preferably being in para position on the benzene ring.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à un vitrage pour la visualisation d'informations, en particulier un pare-brise pour automobile ou un vitrage pour bâtiment telle qu'une vitrine, comprenant un assemblage d'au moins deux feuilles transparentes de verre inorganique ou d'une matière plastique, reliées entre elles par un intercalaire d'une matière thermoplastique ou adhésive ou par des feuillets multicouches incorporant un tel intercalaire, vitrage dans lequel au moins un matériau luminophore est intégré permettant ladite visualisation, un desdits luminophores comprenant un noyau benzénique substitué au moins par: -un premier groupement ester -COOR, dans lequel R est un groupement carboné linéaire ou ramifié comprenant une chaîne carbonée principale d'au moins six atomes de carbone consécutifs, ledit groupement R comprenant, si ladite chaîne est linéaire, plus de 10 atomes de carbone au total et, si ladite chaîne est ramifiée, au moins 7 atomes de carbone au total, -de préférence un deuxième groupement -COOR', dans lequel R' est un autre groupement hydrocarboné ou l'hydrogène, ledit deuxième groupement étant de préférence en position para sur le noyau benzénique par rapport audit premier groupement ester, -deux groupements hydroxyles -OH, les deux groupements hydroxyles étant de préférence en position para sur le cycle benzénique.

WO 2015/059385 A1

## VITRAGE POUR SYSTEME DE VISUALISATION

La présente invention se rapporte au domaine des systèmes de  
5 visualisation utilisant des supports transparents en verre inorganique ou en  
matière plastique rigide, notamment les pare-brises automobile ou les vitrages  
pour bâtiment, en particulier les vitrines.

Tout particulièrement, même si elle n'y est pas limitée, la présente  
invention se rapporte au domaine des systèmes de visualisation dits tête haute,  
10 appelés HUD ou Head Up Display dans la technique. De tels systèmes sont  
utiles notamment dans les cockpits d'avion, les trains, mais également  
aujourd'hui dans les véhicules automobiles des particuliers (voitures, camions,  
etc.). Ces systèmes permettent notamment d'informer le conducteur du  
véhicule sans que celui-ci éloigne son regard du champ de vision en avant du  
15 véhicule, ce qui permet d'accroître grandement la sécurité.

Dans de tels systèmes, le vitrage est en général constitué d'une structure  
en sandwich, comprenant le plus simplement deux feuilles de matière rigide  
telles que des feuilles de verre. Les feuilles de matière rigide sont reliées entre  
elles par un feuillet intercalaire thermoplastique comprenant ou constitué par le  
20 plus souvent du polyvinylbutyral (PVB). Sans sortir du cadre de l'invention,  
notamment dans le domaine de l'aviation ou de vitrage dits de sécurité à  
propriétés antibalistique, le vitrage peut également être constitué à partir de  
feuilles de matière plastique rigide transparentes, par exemple en  
polycarbonate ou en PMMA, ou d'un assemblage d'une feuille de verre et d'une  
25 telle feuille de matière plastique rigide. Egalement, le vitrage selon l'invention  
peut comprendre une feuille de verre ou de matière plastique rigide  
transparente, notamment du type précité, et d'une feuille de matière plastique  
souple collée sur ladite feuille rigide. Par rigide, on entend que les  
caractéristiques mécaniques du substrat, sont adaptées à une utilisation du  
30 support en tant que vitrage bâtiment, pare-brise etc...

De la manière la plus classique, la visualisation d'informations dans la  
voiture s'obtient en projetant une image sur un pare-brise ayant une structure

feuilletée, c'est à dire formé de deux feuilles de verre et d'un intercalaire en matière thermoplastique. Cependant le conducteur observe alors une image double : une première image réfléchiée par la surface du pare-brise orientée vers l'intérieur de l'habitacle et une seconde image par réflexion sur la surface extérieure du pare-brise, ces deux images étant légèrement décalées l'une par rapport à l'autre. Ce décalage peut perturber la vision de l'information. Pour pallier ce problème, on peut citer la solution proposée dans le brevet US 5,013,134, dans lequel est décrit un système de visualisation tête haute utilisant un pare-brise feuilleté formé de deux feuilles de verre et d'un intercalaire en polyvinylbutyral (PVB) dont les deux faces extérieures ne sont pas parallèles mais en forme de coin, de sorte que l'image projetée par une source d'affichage et réfléchiée par la face du pare-brise orientée vers l'habitacle soit pratiquement superposée à la même image provenant de la même source réfléchiée par la face du pare-brise orientée vers l'extérieur. Pour supprimer l'image double, on réalise classiquement un vitrage feuilleté en forme de coin en utilisant une feuille intercalaire dont l'épaisseur décroît du bord supérieur du vitrage au bord inférieur. Cependant, il est nécessaire que le profil du PVB soit très régulier et ne présente pas de variations d'épaisseur, car ceux-ci se transmettent au cours de l'assemblage sur le pare-brise et conduisent à des variations locales d'angle.

Alternativement, il est proposé dans le brevet US 6,979,499 B2 d'envoyer un faisceau incident, de longueur d'onde appropriée, sur des luminophores directement intégrés dans le vitrage, susceptibles de répondre à l'excitation par l'émission d'une radiation lumineuse dans le domaine de la lumière visible. De cette façon, une image réelle et non plus virtuelle, est formée directement sur le pare-brise. Cette image est en outre visible par tous les passagers du véhicule. Le brevet US 6,979,499 B2 décrit en particulier un vitrage feuilleté avec un feuillet intercalaire du type polyvinylbutyral (PVB) dont les deux faces extérieures sont parallèles et dans lequel une couche de luminophores additionnelle est incorporée. Les luminophores sont choisis en fonction de la longueur d'onde du rayonnement d'excitation incident. Cette longueur d'onde se situe le plus souvent dans le domaine de l'UV-visible, en particulier entre 350 et 410 nm, plus rarement dans le domaine de l'IR. Les

luminophores, sous cette radiation incidente, réémettent un rayonnement dans le domaine du visible. On parle de down conversion lorsque le rayonnement incident est l'UV, et d'up conversion lorsque le rayonnement incident est l'IR. Une telle construction permet selon ce document de restituer directement sur le  
5 pare-brise ou le vitrage une image de n'importe quel objet. Selon cette divulgation, des matériaux luminophores sont déposés sur au moins une portion de la surface d'un des feuillets constituant le vitrage feuilleté (PVB ou verre), sous la forme d'une couche continue comprenant éventuellement plusieurs types de luminophores. L'image recherchée est obtenue par l'excitation  
10 sélective d'une aire déterminée de la couche de luminophores. La localisation de l'image et sa forme sont obtenues au moyen d'une source d'excitation pilotée et modulée par des moyens extérieurs.

Les expériences menées par le demandeur ont montré que de tels dispositifs HUD, incorporant des luminophores dans le vitrage assemblé, se  
15 caractérisent par une luminance trop faible sous une source d'excitation UV conventionnellement non focalisée. Or, la concentration des luminophores est limitée par la valeur de flou et par la couleur du pare-brise, qui ne doivent pas être trop marquées pour ne pas gêner la vision du conducteur.

En particulier, il apparaît que l'intensité lumineuse obtenue avec de tels  
20 dispositifs reste encore très insuffisante lorsque la luminosité extérieure est forte, et d'une manière générale en vision diurne, puisqu'elle ne dépasse pas quelques dizaines de candelas. Typiquement, on a mesuré sur un système du type «HUD» classique, c'est-à-dire fonctionnant selon les principes de la réflexion, qu'un rayonnement monochromatique était visible d'un observateur,  
25 par exemple au niveau de la zone de vision du conducteur d'un véhicule, si la luminance était de l'ordre de plusieurs centaines de  $\text{cd/m}^2$ , notamment notablement supérieure à  $500 \text{ cd/m}^2$ , voire  $1000 \text{ cd/m}^2$ , dans des conditions normales d'éclairage extérieur diurne du pare-brise.

Pour obtenir une telle luminance, il est possible d'utiliser des sources  
30 excitatrices générant une lumière concentrée et dirigée, délivrée par des sources plus spécifiques du type diode éventuellement laser. Par concentré, il est entendu au sens de la présente description que la puissance surfacique, au niveau du vitrage, du faisceau issu de la source génératrice est supérieure à

120  $\text{mW.cm}^{-2}$  et de préférence comprise entre 200  $\text{mW.cm}^{-2}$  et 20 000  $\text{mW.cm}^{-2}$ , voire comprise entre 500  $\text{mW.cm}^{-2}$  et 10 000  $\text{mW.cm}^{-2}$ . Cependant, l'utilisation de telles sources ne peut être envisagée qu'à des puissances qui restent plafonnées, afin d'éviter les problèmes liés à la  
5 dangersité du faisceau, notamment à l'extérieur du véhicule.

Un autre problème primordial lié à l'utilisation des sources concentrées en particulier de lumière laser tient au choix du luminophore utilisé : celui-ci doit présenter un rendement de conversion du rayonnement incident élevé mais ne doit pas se dégrader sous le rayonnement UV extérieur ni sous le rayonnement  
10 d'excitation incident notamment si celui-ci est du type laser, afin d'assurer à la fonction de visualisation une durée de vie convenable.

Dans un tel vitrage permettant la visualisation d'informations directement à sa surface, le choix du luminophore apparaît ainsi primordial et est nécessairement un compromis entre différentes caractéristiques et propriétés  
15 liées à une telle utilisation, parmi lesquelles les plus importantes sont :

- une forte luminance assurée par un fort rendement quantique sous le rayonnement d'excitation incident,
- une durabilité satisfaisante vis-à-vis du rayonnement d'excitation incident, notamment laser, tels que notamment mesurée par le temps observé  
20 avant que la luminance initiale soit réduite de moitié,
- une durabilité maximale vis-à-vis des rayonnements UV solaires incidents, telle que notamment mesurée par le test Arizona-WOM® dans le domaine,
- une transparence telle que la transmission lumineuse soit supérieure à 70%, telle que mesurée selon la norme ISO 9050 (2003),
- 25 - une compatibilité chimique avec le feuillet thermoplastique composant du vitrage,
- une coloration relativement neutre, notamment lorsque le luminophore est présent en forte concentration dans le vitrage, telle que par exemple mesurée par le test dit « Yellowness Index » selon la norme DIN 6167.

30

Pour résoudre l'ensemble des problèmes précédemment exposés, La demande WO2010/139889 décrit déjà l'utilisation d'un matériau luminophore du type hydroxy-téréphtalate, présentant une forte luminance du fait d'un très bon

rendement quantique sous une excitation UV-visible incidente, et une bonne durabilité aux tests de vieillissement sous irradiation UV.

Si les composés décrits dans cette demande antérieure présentent de très bonnes propriétés générales, il demeure intéressant d'en augmenter encore les performances, notamment la luminance maximale du vitrage sous une excitation UV-visible. Une telle propriété est en effet un facteur-clé dans la technologie, les plus fortes luminances permettant bien évidemment une meilleure visualisation des informations affichées, notamment dans des conditions de forte illumination du vitrage.

La présente invention porte sur des vitrages comprenant des composés luminophores présentant des propriétés de luminances supérieures à celles décrites dans la demande WO2010/139889, tout en conservant les bonnes caractéristiques et propriétés liées à leur utilisation pour la visualisation d'informations reportées précédemment.

Plus précisément, la présente invention se rapporte à un vitrage pour la visualisation d'informations, en particulier pare-brise pour automobile ou vitrage pour bâtiment, comprenant un assemblage de deux feuilles transparentes, constituées de verre inorganique ou de matière plastique, les deux feuilles étant reliées entre elles par un intercalaire d'une matière thermoplastique ou adhésive ou par des feuillets multicouches incorporant un tel intercalaire, au moins un matériau luminophore permettant ladite visualisation étant en outre intégré audit vitrage.

Selon la présente invention, au moins un desdits matériaux luminophores comprend un noyau benzénique substitué au moins par :

- un premier groupement ester  $-COOR$ , dans lequel R est un groupement carboné linéaire ou ramifié comprenant une chaîne carbonée principale d'au moins six atomes de carbone liés entre eux consécutivement, ledit groupement R comprenant, si ladite chaîne est linéaire, plus de 10 atomes de carbone au total et, si ladite chaîne est ramifiée, au moins 7 atomes de carbone au total, et
- deux groupements hydroxyles  $-OH$ ,

De préférence, le noyau benzénique est en outre substitué par un deuxième groupement  $-COOR'$ , dans lequel R' est un autre groupement hydrocarboné ou

l'hydrogène, ledit deuxième groupement étant de préférence en position para sur le noyau benzénique par rapport audit premier groupement ester.

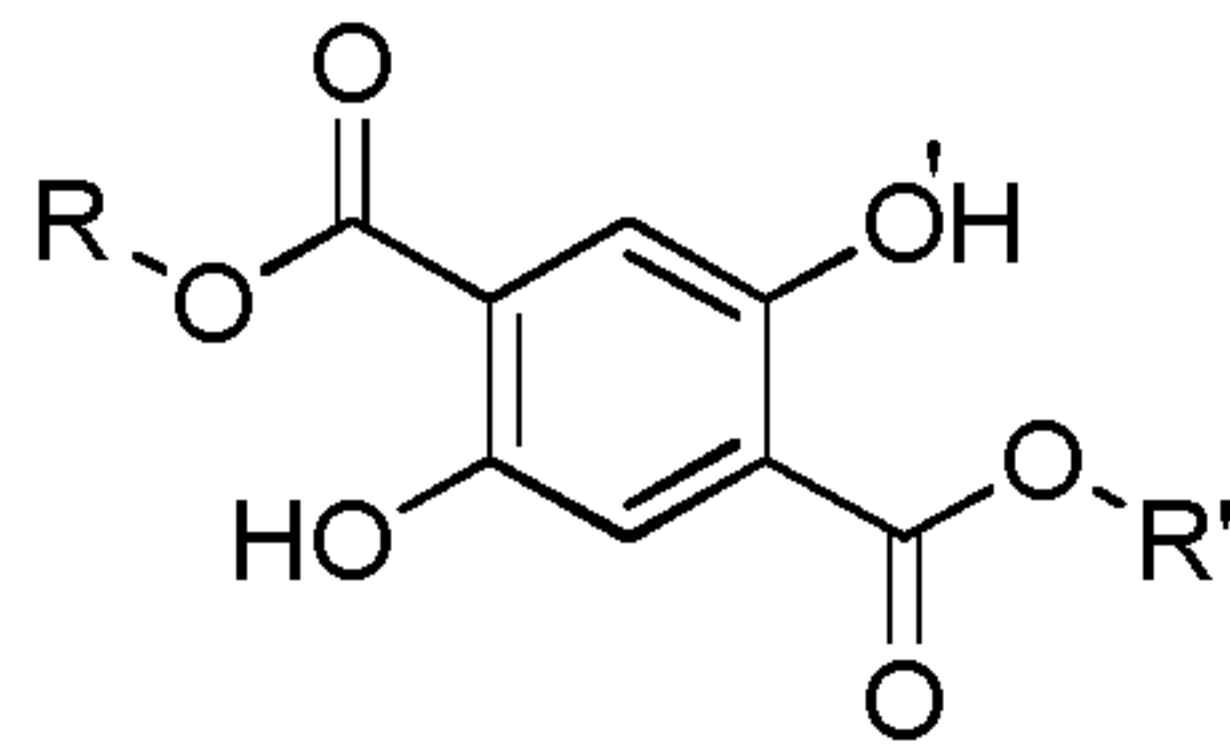
Selon l'invention, le luminophore est intégré dans ledit intercalaire ou encore disposé entre celui-ci et l'une des feuilles transparentes ou encore  
5 intégré dans une éventuelle feuille transparente de matière plastique.

De préférence le luminophore est intégré dans l'intercalaire, notamment lorsque celui-ci est en PVB.

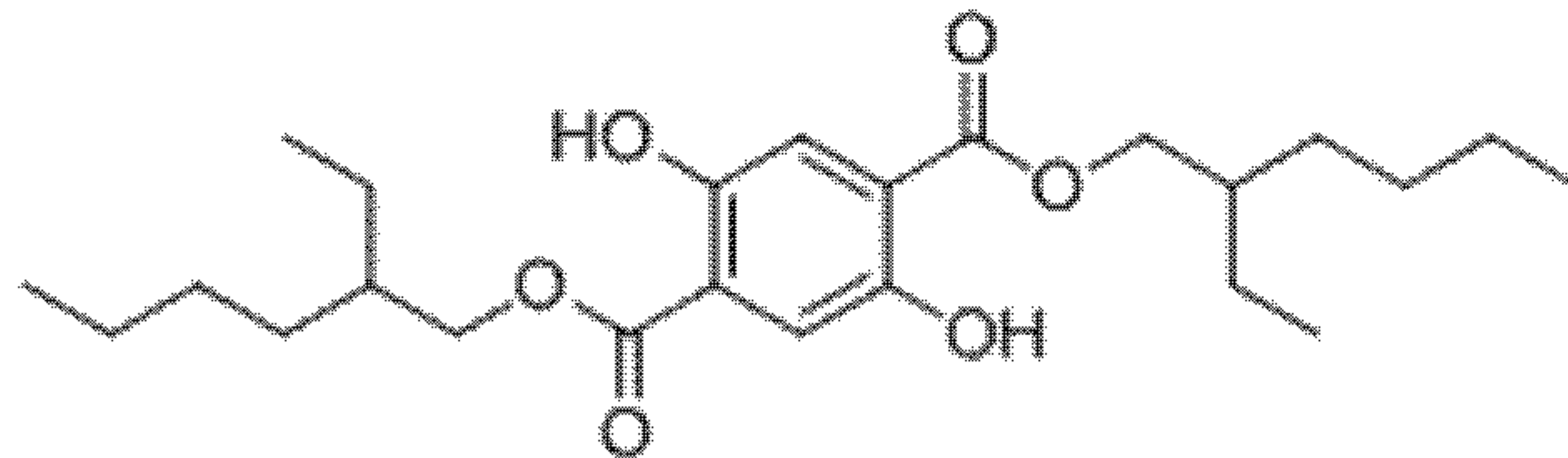
Selon certains modes avantageux mais non limitatifs de la présente invention, qui peuvent le cas échéant être combinés entre eux :

- 10 - Le luminophore comprend un noyau benzénique substitué par quatre groupements dont :
- deux groupements ester respectivement -COOR et -COOR' ; R et R' étant des groupements carbonés linéaire ou ramifiés comprenant une chaîne carbonée principale d'au moins six  
15 atomes de carbone liés entre consécutivement, ledit groupement R' comprenant, si ladite chaîne est linéaire, plus de 10 atomes de carbone au total et, si elle est ramifiée, au moins 7 atomes de carbonés au total, les deux groupements ester étant de préférence en position para sur le cycle benzénique,
  - 20 - deux groupements hydroxyles -OH, les deux groupements hydroxyles étant de préférence en position para sur le cycle benzénique.
  - R et R' sont des groupements carbonés identiques.
  - R et de préférence R' sont des groupements carbonés ramifiés  
25 comprenant au moins 8 atomes de carbone.
  - R et de préférence R' sont des groupements carbonés linéaires comprenant plus de 10 atomes de carbone successifs, notamment entre 11 et 15 atomes de carbonés successifs.
  - Ledit luminophore est un dialkyl 2-5 dihydroxytéréphtalate répondant à la  
30 formule développée :

7

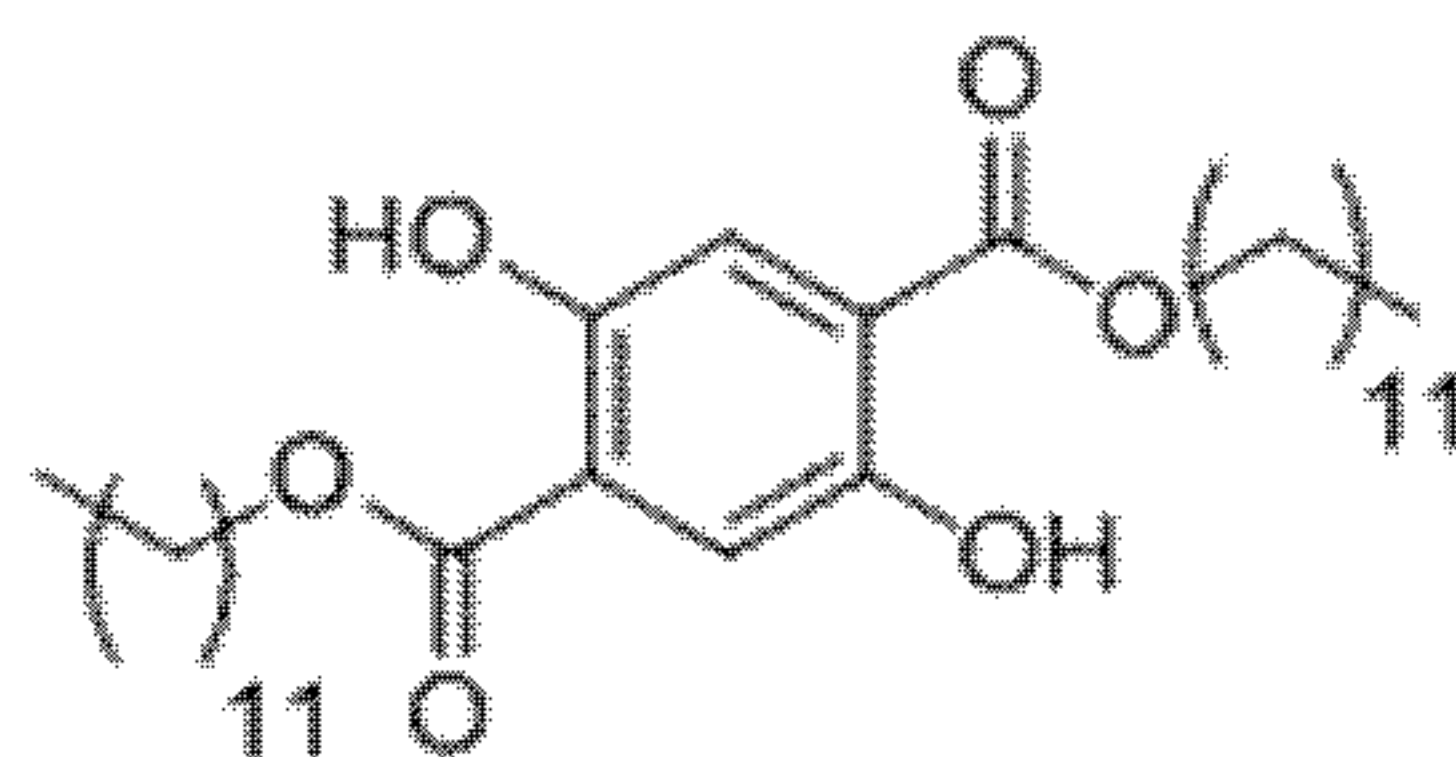


- Ledit luminophore est un dialkyl 2-5 dihydroxytéréphtalate répondant à la formule développée :



5

- Ledit luminophore est un dialkyl 2-5 dihydroxytéréphtalate répondant à la formule développée :



- L'intercalaire est en matière thermoplastique et ledit luminophore est dispersé dans ladite matière thermoplastique.
- La matière thermoplastique constituant ledit intercalaire est choisie dans le groupe des PVB, des PVC plastifiés, du polyuréthane PU ou des éthylènes vinyle acétate EVA. De préférence, la matière thermoplastique est un PVB.
- Le vitrage est un pare-brise automobile ou d'avion comprenant un assemblage de deux feuilles transparentes, constituées de verre inorganique ou de matière plastique résistante telle que du PMMA ou du polycarbonate reliées entre elles par un intercalaire d'une matière thermoplastique ou adhésive.
- Le vitrage est un vitrage pour bâtiment, notamment une vitrine, une allège ou une paroi ou cloison de séparation.

Selon un aspect de la présente invention, le vitrage selon l'invention est un pare-brise pour automobile. Un tel vitrage feuilleté est alors habituellement constitué par un ensemble de deux feuilles rigides en verre inorganique reliées par un intercalaire fait dans une matière thermoplastique.

25

Selon un mode de réalisation possible, les feuilles transparentes sont reliées entre elles par un feuillet multicouche intégrant une succession de couches PVB/PET/PVB, dans lequel PET est le polyéthylène téréphtalate.

5 Un vitrage feuilleté selon l'invention peut notamment être obtenu par un procédé dans lequel on dépose la couche mince de luminophores sur un des verres du vitrage ou sur l'intercalaire tel que le feuillet thermoplastique du type PVB, par une technique choisie parmi les techniques de sérigraphie, de spray, de rouleau, d'enduction, de jet d'encre ou encore les techniques du type offset,  
10 flexogravure ou encore héliogravure, sous la forme d'une solution contenant un solvant et éventuellement un liant polymère, puis on effectue le feuilletage du vitrage sous autoclave. Les luminophores peuvent également être introduits lors de la fabrication par extrusion du feuillet thermoplastique, généralement directement sous forme de poudre.

15

Typiquement dans un tel pare-brise selon l'invention, après l'étape de feuilletage, le luminophore selon l'invention est dispersé dans ladite matière thermoplastique.

20 Selon un autre aspect, le vitrage selon l'invention est un pare-brise pour aviation tel que décrit par exemple dans les publications EP0893340B1 ou WO2007/003849.

Selon un troisième aspect, le vitrage selon l'invention est un vitrage pour bâtiment, notamment une vitrine, une allège ou une paroi ou cloison de séparation permettant la visualisation d'informations au travers de celle-ci.

25 Sans sortir du cadre de l'invention et selon un quatrième aspect, le vitrage peut également être constitué d'une feuille de verre sur laquelle est collée, au moyen d'un intercalaire d'une matière adhésive par exemple une colle acrylique, une feuille de plastique souple, par exemple en polyester.

30 L'invention se rapporte enfin à un dispositif de visualisation d'une image sur un vitrage transparent, comprenant un vitrage feuilleté selon l'une des réalisations précédentes et une source génératrice de rayonnement UV-visible concentré du type laser dont le rayonnement est compris entre 350 et 410 nm,

ledit rayonnement d'excitation étant dirigé vers la ou les zones du vitrage comprenant le luminophore.

Dans le dispositif de visualisation, la source génératrice de rayonnement UV-visible comprend typiquement au moins une diode laser émettant un rayonnement d'excitation UV-visible dont la longueur d'onde est inférieure à 410 nm et de préférence est de l'ordre de 405 nm.

Par exemple, la puissance surfacique du faisceau issu de la source génératrice est supérieure à  $120 \text{ mW.cm}^{-2}$  et de préférence comprise entre  $200 \text{ mW.cm}^{-2}$  et  $20\,000 \text{ mW.cm}^{-2}$ , voire comprise entre  $500 \text{ mW.cm}^{-2}$  et  $10\,000 \text{ mW.cm}^{-2}$ .

De préférence, le dispositif de visualisation comprend en outre des moyens de modulation de la puissance de la source génératrice de rayonnement UV-visible, notamment afin d'adapter la luminance aux conditions d'éclairage extérieur du vitrage, par exemple en fonction des conditions d'ensoleillement du vitrage.

Par exemple les moyens de modulation peuvent définir au moins une puissance convenant pour une utilisation de jour et au moins une puissance inférieure à la précédente et convenant pour une utilisation de nuit.

L'invention et ses avantages seront mieux compris à la lecture du mode de réalisation qui suit d'un pare-brise feuilleté selon l'invention, en relation avec la figure unique jointe.

La figure jointe permet d'illustrer l'invention et ses avantages.

Sur cette figure, on a schématisé un pare-brise et un dispositif selon l'invention :

Le pare-brise 1 se compose de deux feuilles 2 et 9 typiquement en verre mais qui pourraient également être constituées de feuillets de matière plastique résistante du type polycarbonate. Entre les deux feuillets, est présent un feuillet intercalaire plastique 3 tel que du PVB (polyvinylbutyral), du PVC plastifié, PU ou EVA ou bien encore un feuillet thermoplastique multicouche incorporant par exemple du PET (polyéthylène téréphtalate), dont la succession des couches est par exemple PVB/PET/PVB.

Des particules de luminophore organique selon l'invention sont insérées au niveau du feuillet thermoplastique intercalaire 3 avant l'assemblage des

différents feuillets, soit directement lors de l'extrusion de la feuille thermoplastique, soit grâce à un dépôt par une des techniques citées ci-dessus. Le dépôt est réalisé sur au moins une partie de la face interne de la feuille interne du vitrage ou sur au moins une partie de la face interne du feuillet thermoplastique.

Les particules de luminophore avant feuilletage présentent une répartition de taille majoritairement comprise entre 1 et 100 microns. Par majoritairement il est entendu que plus de 90% des particules composant la poudre commerciale ont un diamètre compris entre 1 et 100 microns.

Une source laser 4 émettant un rayonnement lumineux d'excitation est utilisée pour envoyer un rayonnement concentré incident 7 de longueur d'onde proche de 400 nm. Le luminophore 10, présent sous forme moléculaire dans le feuillet thermoplastique intercalaire 3 après feuilletage, présente un fort coefficient d'absorption du rayonnement incident. Il réémet donc un rayonnement intense dans le domaine visible

Le rayonnement visible émis par le luminophore est alors directement observable par l'œil 5 du conducteur, qui visualise ainsi l'objet sur le pare-brise sans avoir à quitter la route des yeux. De cette façon, une image peut être directement matérialisée sur un pare-brise feuilleté sans nécessiter d'adapter la structure de celui-ci, par exemple l'épaisseur du feuillet intercalaire, ce qui permet une fabrication économique des systèmes HUD.

La source utilisée pour générer le rayonnement concentré est par exemple une source UV-visible du type laser. Elle est par exemple mais non limitativement du type laser à solide, diode laser à semi-conducteurs, laser à gaz, laser à colorant, laser à excimère. De manière générale, toute source connue générant un flux concentré et dirigé, au sens de la présente invention, d'un rayonnement UV-visible peut être utilisée comme source d'excitation selon l'invention.

Selon un mode possible de réalisation, il est possible d'utiliser un projecteur DLP pour moduler l'onde excitatrice selon le mode décrit dans la demande US 2005/231652, paragraphe [0021]. Il est également possible selon l'invention d'utiliser comme source d'excitation UV-visible un dispositif tel que

décrit dans la demande US2004/0232826, notamment tel que décrit en connexion avec la figure 3.

Comme indiqué précédemment, le luminophore peut être inséré dans le feuillet PVB lors de l'extrusion de celui-ci, ou bien il peut être déposé sur le  
5 verre ou le feuillet PVB par exemple par des techniques de sérigraphie, de spray, de rouleau, d'enduction, de jet d'encre ou encore par des techniques du type offset, flexogravure ou héliogravure.

De préférence, le dépôt par l'une des techniques précédentes est effectué après dissolution ou dispersion des particules de luminophores dans  
10 un solvant s'évaporant rapidement, et qui peut également contenir sous forme dissoute de la matière constitutive du feuillet thermoplastique, du PVB par exemple, pour faciliter l'incorporation du luminophore dans le feuillet thermoplastique lorsque celui-ci est lui-même en PVB.

Il a été trouvé par le demandeur que dans le cadre d'une application de  
15 visualisation d'une image au travers d'un vitrage transparent, l'utilisation de luminophores selon l'invention permet de répondre efficacement aux impératifs suivants, nécessaires à une telle application :

- a) une netteté de l'image acceptable,
- b) une intensité de luminescence suffisante pour qu'elle soit observable  
20 par le conducteur,
- c) une transmission lumineuse supérieure à 70%.

Le mode de réalisation qui précède n'est bien évidemment en aucune façon limitatif de la présente invention, sous aucun des aspects précédemment  
25 décrits.

### **Exemples :**

Les exemples qui suivent permettent d'illustrer un exemple de réalisation d'un pare-brise feuilleté selon la présente invention et ses avantages par rapport à l'art antérieur.

30 Dans les exemples, on synthétise différents vitrages feuilletés comparatifs et selon la présente invention. Tous les vitrages comprennent la succession de deux feuilles de verre reliées par un feuillet intercalaire de PVB

d'épaisseur 760 microns. L'assemblage est réalisé selon les techniques bien connues de l'art.

Préalablement au feuilletage, selon un carré de dimension environ 10 × 10 cm<sup>2</sup>, différents luminophores, dont la formulation est donnée ci-après, sont déposés sur le verre par une technique de pulvérisation classique. Le luminophore est déposé sur la feuille de verre intérieure 2, sur sa face tournée vers le feuillet PVB avant l'étape d'assemblage (voir figure).

Plus précisément, on réalise au préalable une dilution du luminophore dans un solvant de type éthanol ou tétrahydrofurane (THF). La dilution est réalisée proche du maximum de solubilité du luminophore dans le solvant pour minimiser le volume de solution.

Le mélange est ensuite déposé par pulvérisation (spray) selon les techniques classiques sur la feuille de verre, de manière à obtenir, après séchage du solvant, un poids de matière sèche de l'ordre de 5 g par m<sup>2</sup> de verre.

On laisse ensuite le solvant s'évaporer, puis le feuilletage est réalisé avec les deux feuilles de verre et le feuillet PVB selon les techniques en autoclave classiques dans le domaine. On obtient ainsi un pare-brise tel que décrit sur la figure.

Sur les différents vitrages obtenus, on a mesuré les paramètres décrits précédemment selon les protocoles suivants :

Le flou a été mesuré selon la norme automobile Ansi Z26.1 (1996).

La résistance à la chaleur du vitrage a été réalisée conformément au test décrit dans la norme européenne ECE R43 A3/5.

Les intensités de luminescence absolues ont été mesurées par un spectromètre UV-visible et comparés entre elles en divisant l'intensité maximale de luminescence par la concentration moléculaire en luminophores, pour l'ensemble des molécules testées. Une intensité de référence 100 est attribuée au composé de référence selon l'exemple 1. Les émissions se situent dans des domaines de longueurs d'onde dans lesquels la sensibilité de l'œil humain varie grandement avec la longueur d'onde (avec notamment une sensibilité plus forte dans le vert-jaune). Les luminances relatives, tenant compte de l'efficacité lumineuse de l'œil humain en fonction de la longueur d'onde d'émission, sont

également calculées sur la base des données précédentes, pour l'ensemble des molécules testées, pour une même concentration moléculaire.

La durabilité aux rayonnements UV solaires incidents a été mesurée par le test WOM Arizona® qui consiste à exposer le vitrage à une radiation émise par une lampe à arc au Xénon pour simuler le rayonnement solaire selon la norme ISO 4892 (partie 2) à une température de 90°C. Une telle exposition permet un vieillissement accéléré du luminophore d'un facteur 10 environ. La mesure de la luminance au bout de 3000 heures d'exposition (correspondant donc sensiblement à 3 ans d'utilisation en condition réelles), rapportée à la luminance initiale, permet d'estimer et de comparer directement et simplement les propriétés de durabilité des différents luminophores sous rayonnement UV.

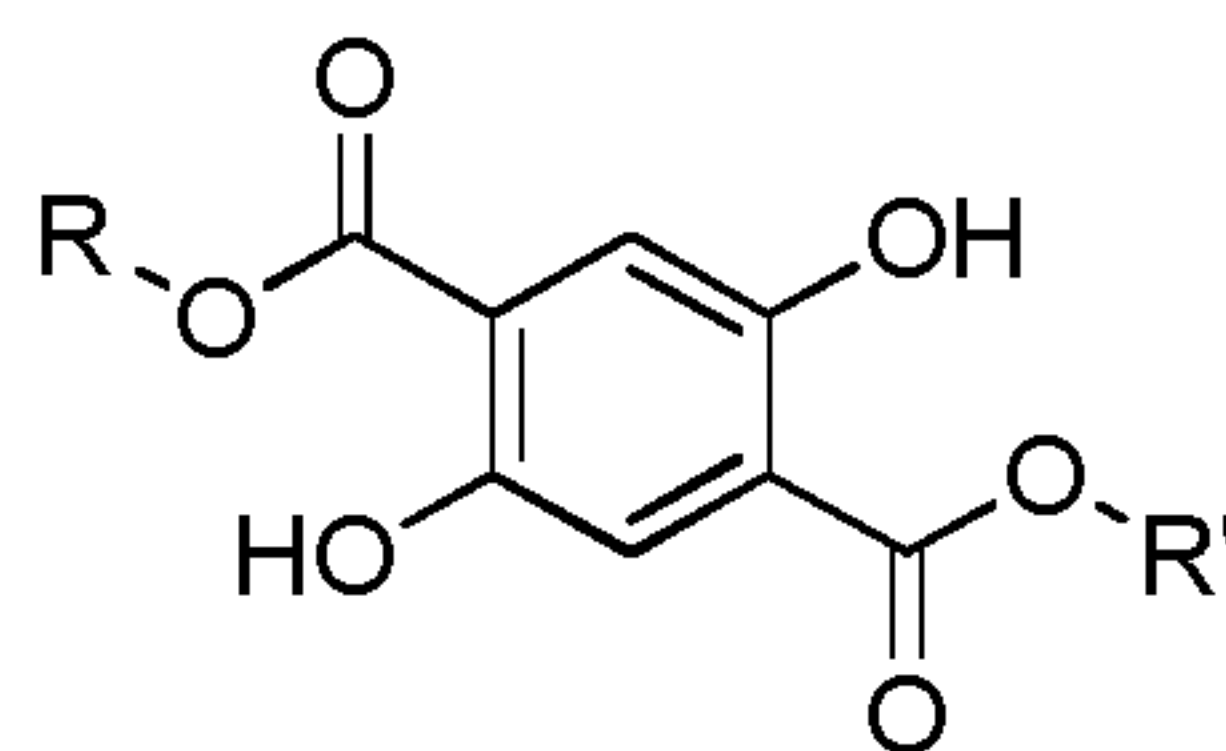
La coloration du vitrage a été mesurée par le test dit « Yellowness Index » selon la norme DIN 6167, après 400 heures d'exposition du vitrage au test Arizona précédemment décrit.

La durabilité sous le rayonnement laser d'excitation a été mesurée selon la méthode suivante :

On a dirigé un faisceau laser de puissance 200 mW et de longueur d'onde égale à 405 nm directement sur la partie du vitrage comprenant la couche de luminophore, sur une surface d'environ 2 mm<sup>2</sup>. Un luminance-mètre est dirigé vers le spot de lumière émis et on mesure en continu la luminance en cd/m<sup>2</sup>. On mesure ainsi le temps nécessaire pour que la luminance initiale soit réduite de moitié, cette valeur caractérisant selon l'invention la durabilité du luminophore sous le rayonnement concentré incident.

L'éclairement en continu par un spot immobile de grande puissance peut conduire à une dégradation rapide du luminophore et donc à une diminution rapide de sa luminance.

Les molécules testées répondent toutes à la formulation générale suivante:

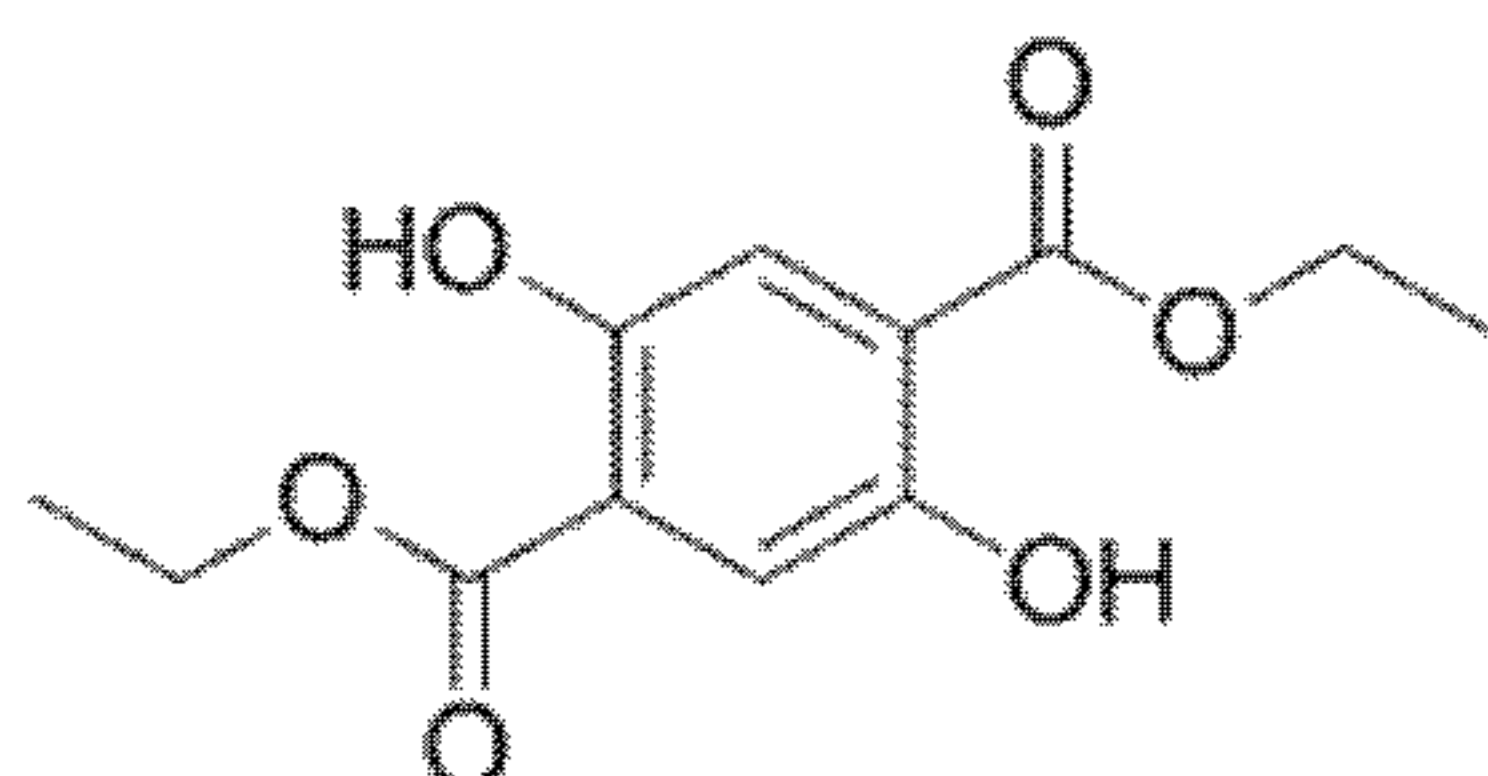


Elles sont obtenues par estérification de l'acide 2,5 di-hydroxytéréphtalique par des alcools ROH pour les exemples 1 à 5, ou par réaction de l'acide avec l'acétal di-tert-butyle du N,N-diméthylformamide pour l'exemple 6.

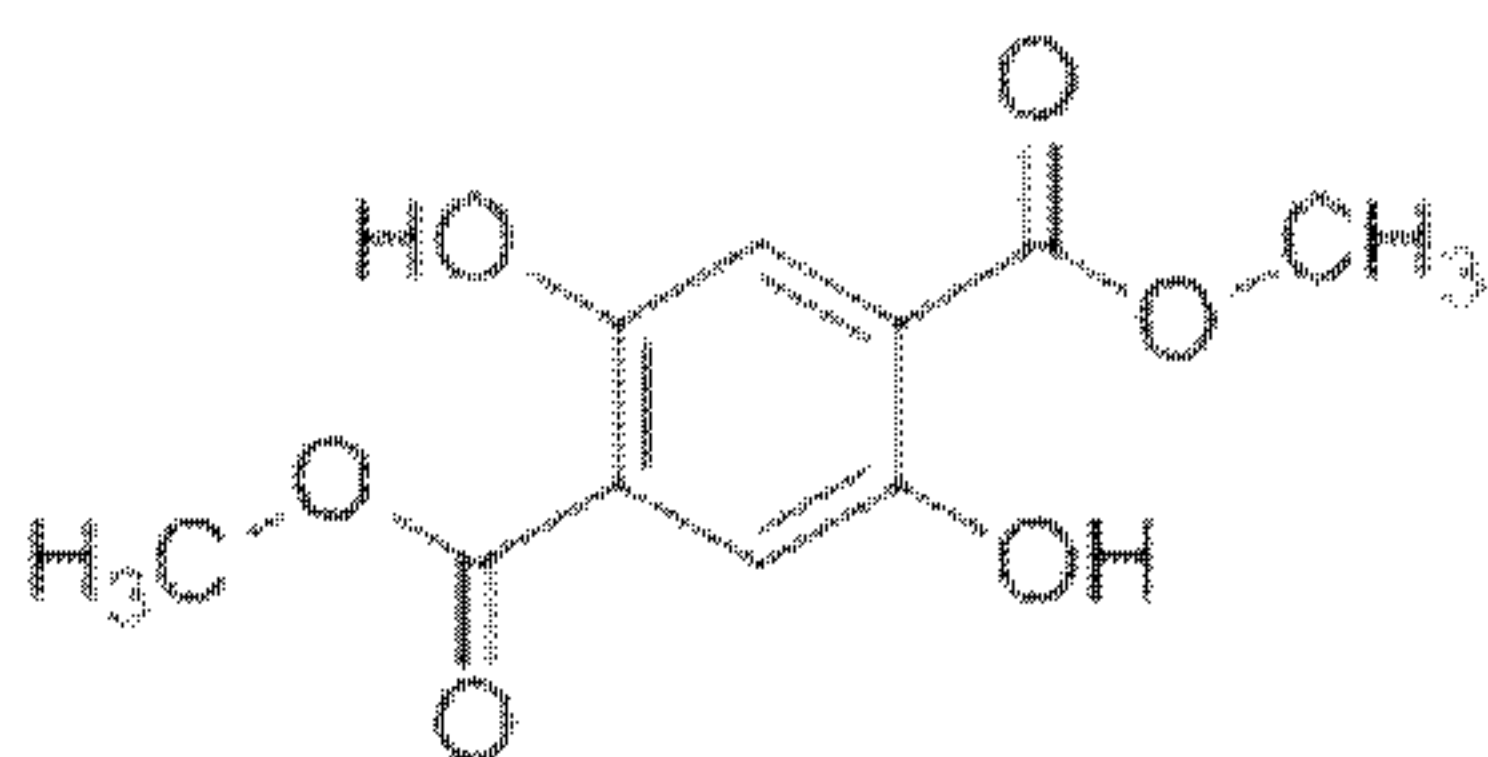
5

Les molécules synthétisées sont :

- Exemple 1 (selon WO2010/139889):

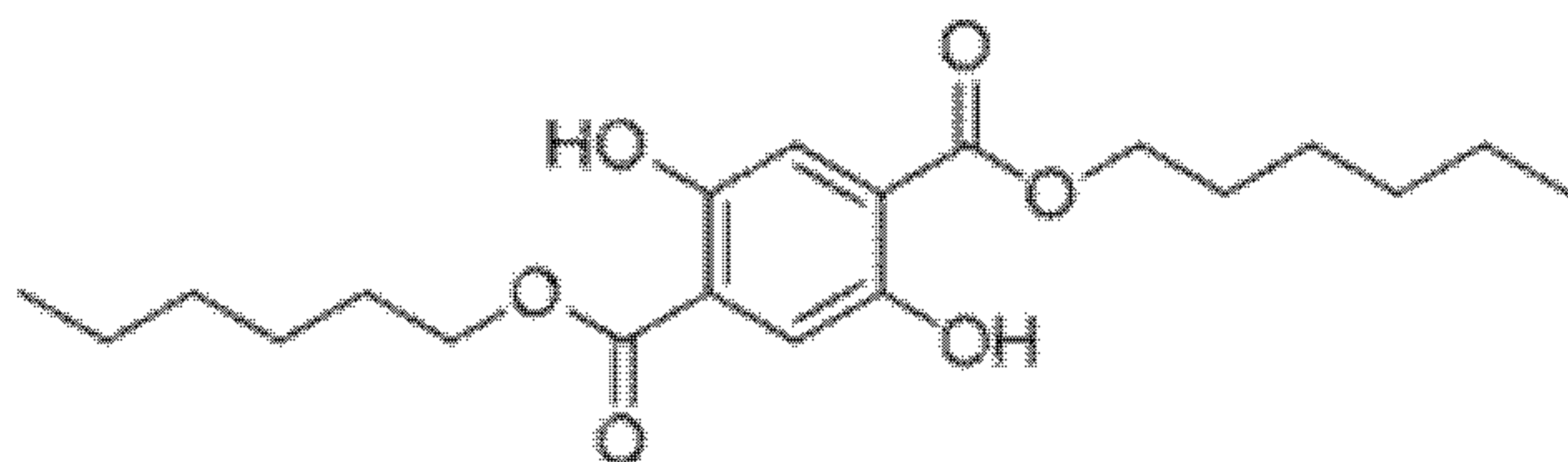


- Exemple 2 (selon WO2010/139889) :

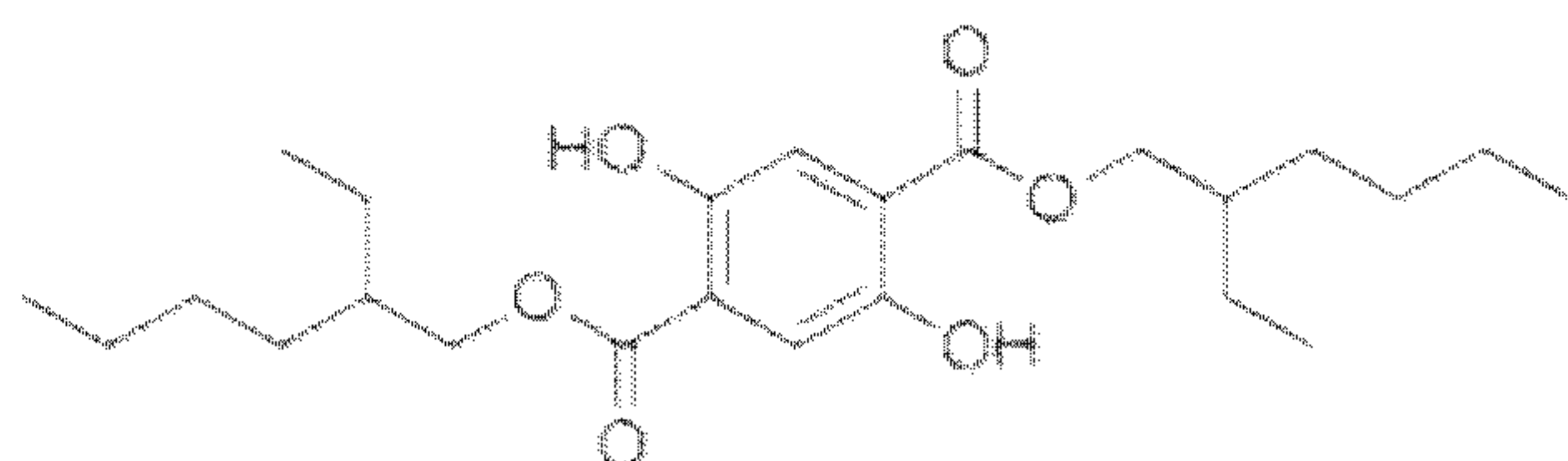


10

- Exemple 3 (comparatif) :

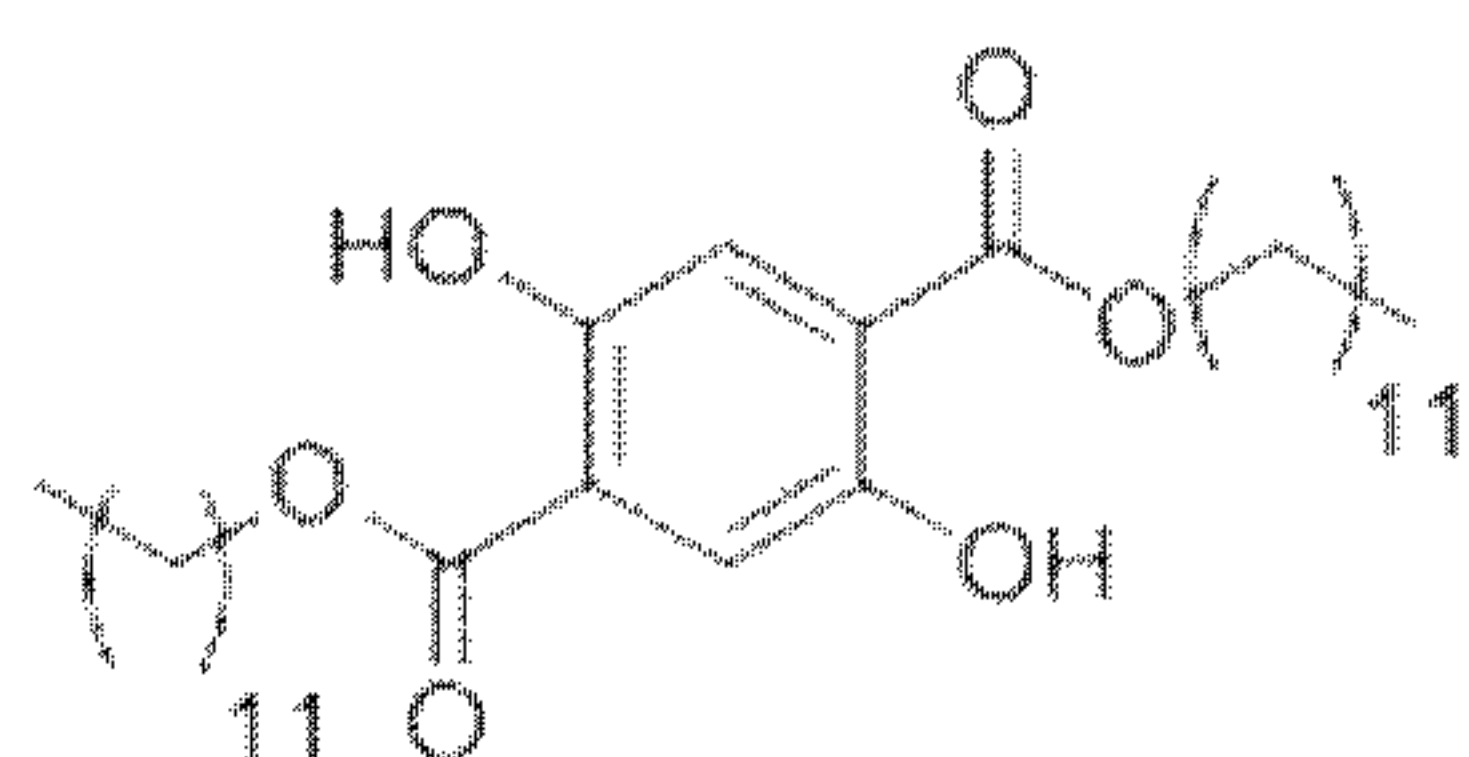


- Exemple 4 (selon l'invention) :

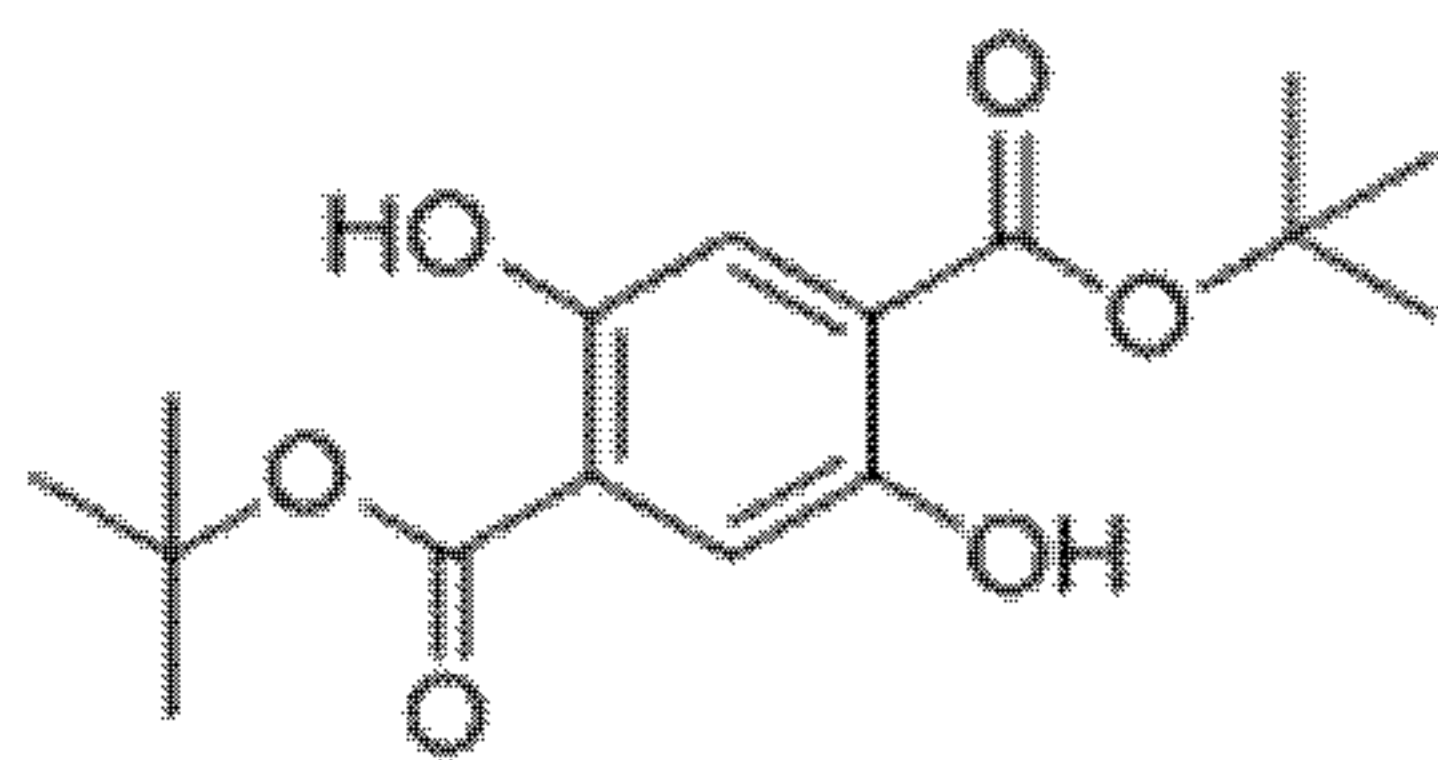


15

- Exemple 5 (selon l'invention) :



- Exemple 6 (comparatif) :



L'ensemble des résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1 :



Les résultats reportés dans le tableau 1, par comparaison avec le luminophore de référence selon l'exemple 1, montrent que les propriétés de luminescence et de durabilité sous excitation laser sont proches pour tous les composés testés. Par ailleurs tous sont conformes aux tests de jaunissement et de résistance à la chaleur.

Les tests de vieillissement sous irradiation UV (Arizona) montrent également que tous les composés sont conformes, à l'exception du composé comparatif selon l'exemple 6, dont les chaînes hydrocarbonées R et R' sont des groupements ramifiés du type tert-butyl, non conformes à l'objet de l'invention.

Les mesures de luminance montrent que les composés selon l'invention, comprenant un groupement incorporant une chaîne linéaire carbonée d'au moins 6 atomes, présentent des valeurs de luminance, à concentration molaire identique, beaucoup plus élevées que les composés de référence, permettant une visualisation améliorée des informations affichées, notamment dans des conditions de forte illumination du vitrage.

Dans la description qui précède, la présente invention a été décrite en relation avec l'utilisation du vitrage sous excitation laser. Il est bien évident que la présente invention n'est pas limitée à ce mode d'excitation et que d'autres sources de rayonnement, notamment des diodes électroluminescentes de puissance, peuvent être utilisés comme source du rayonnement d'excitation, par exemple pour la visualisation de pictogrammes pré-imprimés sur ledit vitrage, tel que décrit dans les demandes WO2009/122094 ou FR2929017.

Egalement, l'invention concerne tout vitrage comprenant un luminophore selon l'invention éventuellement en mélange avec d'autres luminophores émettant éventuellement selon d'autres couleurs du spectre visible.

## REVENDICATIONS

1. Vitrage pour la visualisation d'informations comprenant un assemblage de deux feuilles transparentes, constituées de verre inorganique ou de matière plastique, les deux feuilles étant reliées entre elles par un intercalaire d'une matière thermoplastique ou adhésive ou par des feuillets multicouches incorporant un tel intercalaire, au moins un matériau luminophore permettant ladite visualisation étant intégré audit vitrage, dans lequel au moins un desdits matériaux luminophores comprend un noyau benzénique substitué au moins par :
- au moins un premier groupement ester  $-COOR$ , dans lequel R est un groupement carboné linéaire ou ramifié comprenant une chaîne carbonée principale d'au moins six atomes de carbone liés entre eux consécutivement, ledit groupement R comprenant, si ladite chaîne est linéaire, plus de 10 atomes de carbone au total et, si ladite chaîne est ramifiée, au moins 7 atomes de carbone au total,
  - deux groupements hydroxyles  $-OH$ , les deux groupements hydroxyles étant de préférence en position para sur le cycle benzénique.
2. Vitrage selon la revendication 1, dans lequel ledit noyau benzénique est substitué par un deuxième groupement  $-COOR'$ , dans lequel R' est un autre groupement hydrocarboné ou l'hydrogène, ledit deuxième groupement étant de préférence en position para sur le noyau benzénique par rapport audit premier groupement ester.
3. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel un desdits luminophores comprend un noyau benzénique substitué par quatre groupements dont :
- deux groupements ester respectivement  $-COOR$  et  $-COOR'$  ; R et R' étant des groupements carbonés linéaire ou ramifiés comprenant une chaîne carbonée principale d'au moins six atomes de carbone liés consécutivement, ledit groupement R' comprenant, si elle est linéaire, plus de 10 atomes de carbone au total et, si elle est ramifiée, au moins

7 atomes de carbones au total, les deux groupements ester étant de préférence en position para sur le cycle benzénique,  
- deux groupements hydroxyles -OH, les deux groupements hydroxyles étant de préférence en position para sur le cycle benzénique.

5

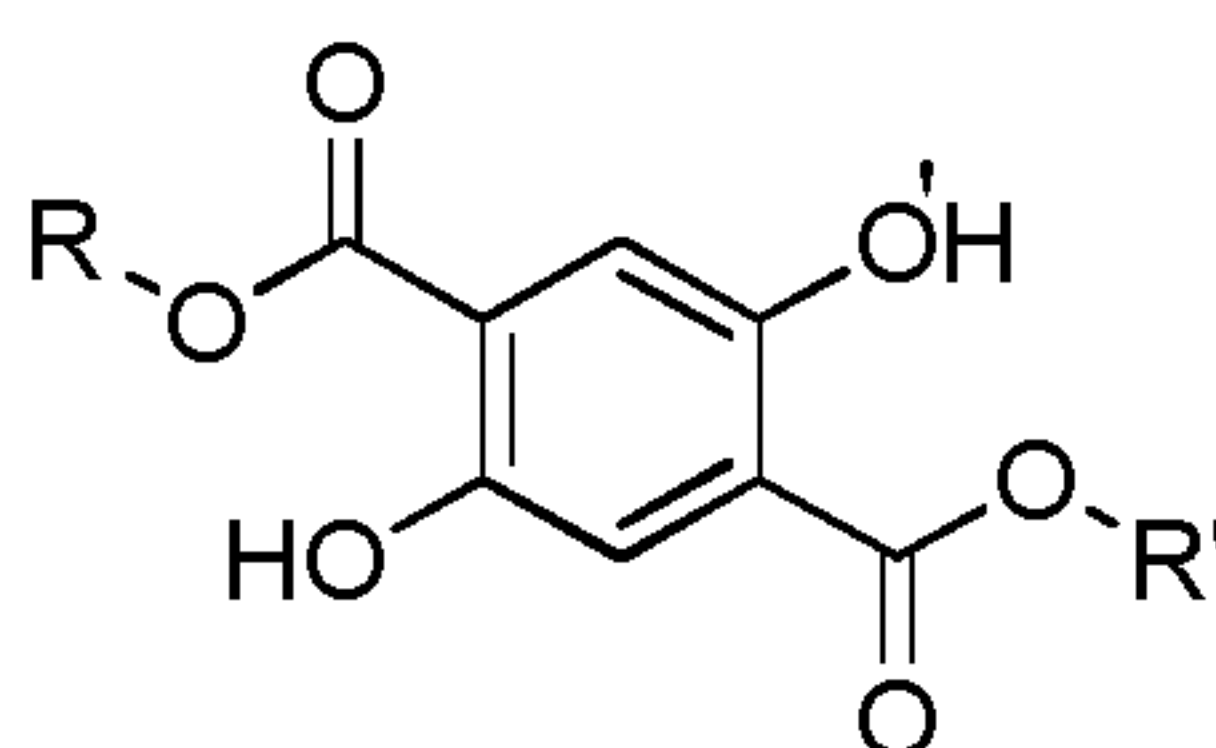
4. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel R et R' sont des groupements carbonés identiques.

10

5. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel R et de préférence R' sont des groupements carbonés linéaires comprenant plus de 10 atomes de carbone successifs, notamment entre 11 et 15 atomes de carbones successifs.

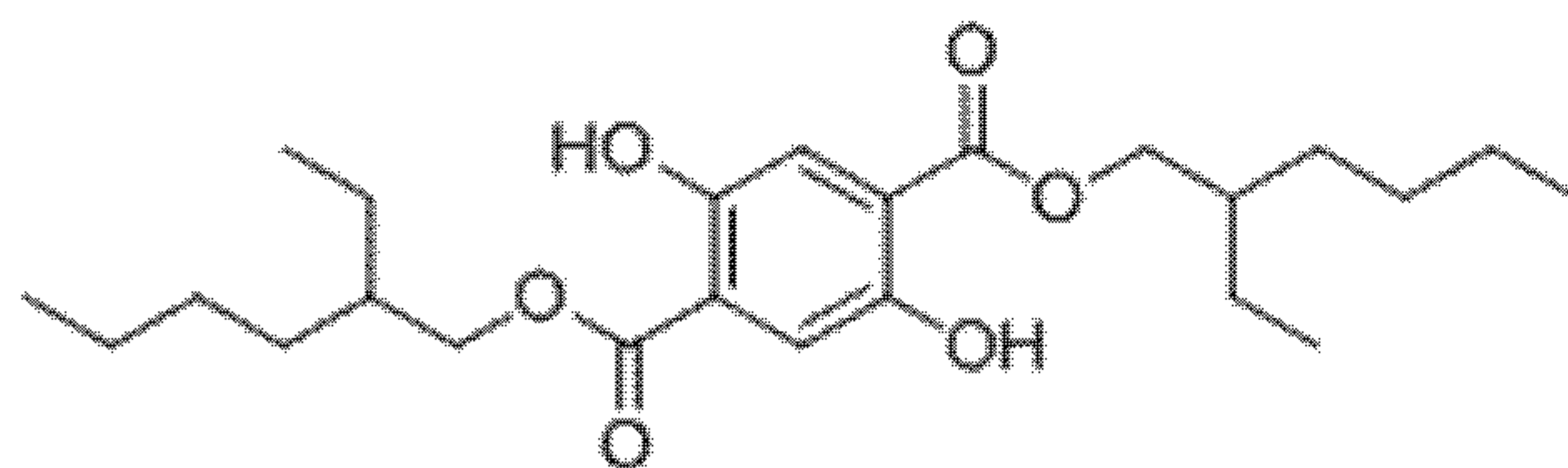
15

6. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit luminophore est un dialkyl 2-5 dihydroxytéréphtalate répondant à la formule développée :



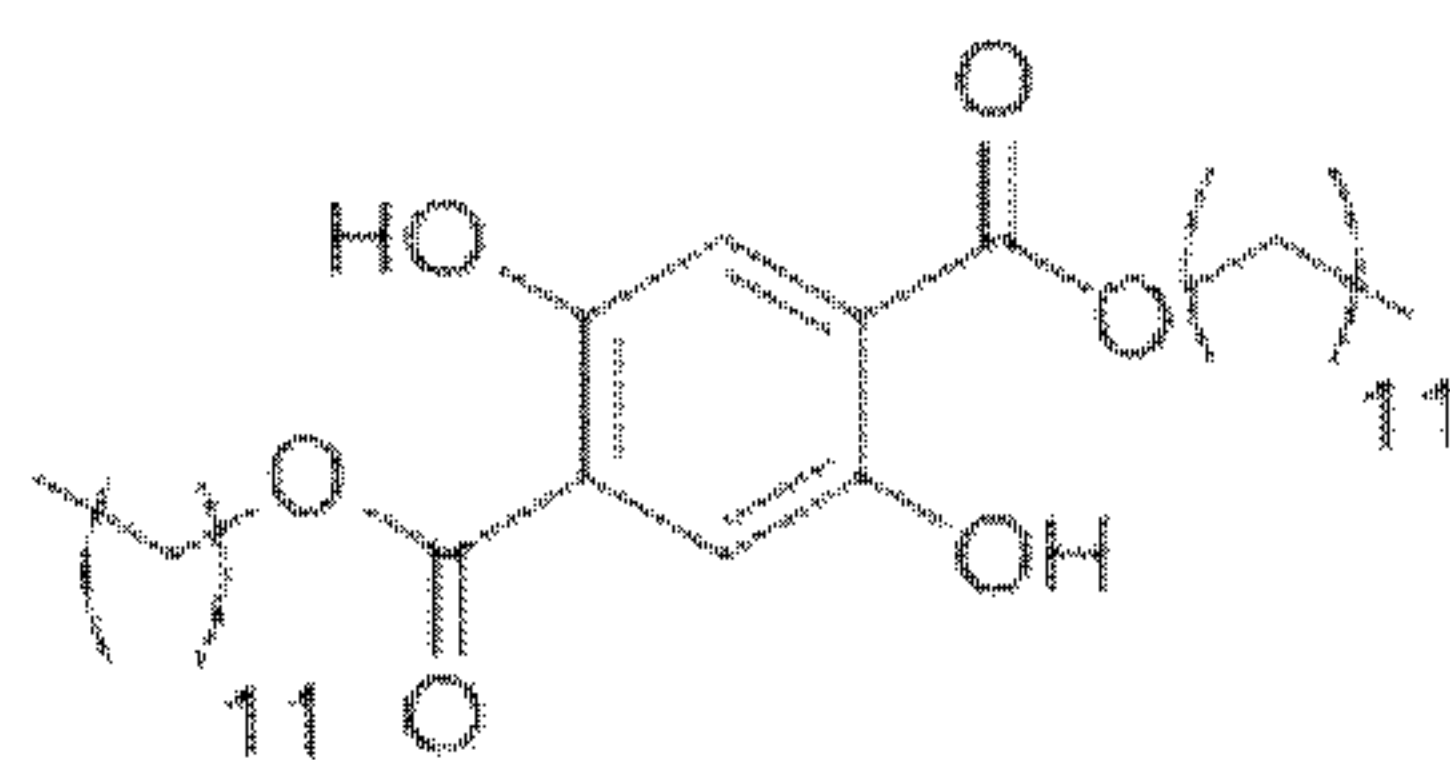
20

7. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit luminophore est un dialkyl 2-5 dihydroxytéréphtalate répondant à la formule développée :



25

8. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit luminophore est un dialkyl 2-5 dihydroxytéréphtalate répondant à la formule développée :



9. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'intercalaire est en matière thermoplastique et dans lequel ledit luminophore est dispersé dans ladite matière thermoplastique.
- 5
10. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la matière thermoplastique constituant ledit intercalaire est choisie dans le groupe des PVB, des PVC plastifiés, du polyuréthane PU ou des éthylène vinyle acétate EVA.
- 10
11. Pare-brise automobile ou d'aviation constitué d'un vitrage selon l'une des revendications précédentes, comprenant un assemblage de deux feuilles transparentes, constituées de verre inorganique ou de matière plastique résistante telle que du PMMA ou du polycarbonate reliées entre elles par un intercalaire d'une matière thermoplastique ou adhésive.
- 15
12. Vitrage pour bâtiment, notamment une vitrine, une allège ou une paroi ou cloison de séparation, selon l'une des revendications précédentes.
- 20
13. Dispositif de visualisation d'une image sur un vitrage transparent, comprenant un vitrage selon l'une des revendications précédentes et une source génératrice de rayonnement d'excitation du type diode éventuellement laser dont le rayonnement est compris entre 350 et 410 nm, le rayonnement d'excitation étant dirigé vers la ou les zones du vitrage comprenant la couche de luminophore.
- 25

1/1

FIGURE 1

