

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 04.09.19.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.03.21 Bulletin 21/09.

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
Société par actions simplifiée — FR.

72 Inventeur(s) : JAMART Juliette.

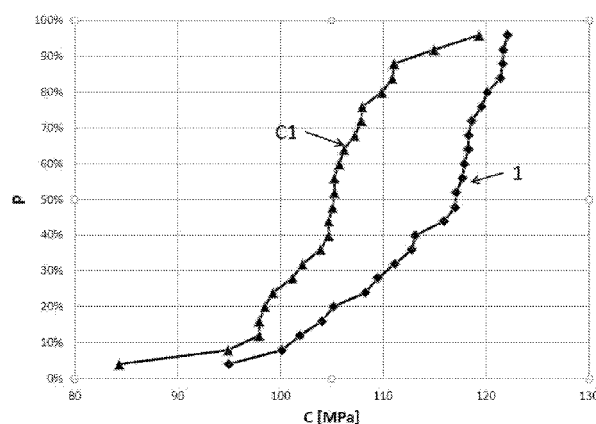
73 Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société par actions simplifiée.

74 Mandataire(s) : SAINT-GOBAIN RECHERCHE.

54 Feuille de verre comprenant une zone émaillée et une sous-couche.

57 L'invention a pour objet un matériau comprenant une
feuille de verre dont une face comprend une zone émaillée
revêtue d'une couche d'email opaque et une zone non-
émaillée, une sous-couche étant disposée uniquement
dans au moins une partie de la zone émaillée, sous ladite
couche d'email et au contact de celle-ci.

Figure 1



Description

Titre de l'invention : Feuille de verre comprenant une zone émaillée et une sous-couche

- [0001] L'invention se rapporte au domaine des vitrages, en particulier des vitrages pour automobile, tels que des vitrages pour lunette arrière ou pour toit de véhicule automobile.
- [0002] De tels vitrages sont souvent des vitrages monolithiques, comprenant une seule feuille de verre trempée thermiquement. Il peut aussi s'agir de vitrages feuilletés, dans lesquels deux feuilles de verre sont liées adhésivement au moyen d'un intercalaire de feuilletage. Ce dernier permet en particulier de retenir les éclats de verre en cas de casse, mais apporte aussi d'autres fonctionnalités, en particulier en termes de résistance à l'effraction ou d'amélioration des propriétés acoustiques.
- [0003] Des couches d'email, normalement noir et opaque, sont souvent déposées sur une partie du vitrage, généralement sous forme d'une bande périphérique destinée à dissimuler et protéger contre le rayonnement ultraviolet les joints polymériques servant à la fixation et au positionnement du vitrage dans les baies de carrosserie. Dans un vitrage monolithique, les couches d'email sont normalement disposées en face 2, donc du côté de l'habitacle. Dans un vitrage feuilleté, les couches d'email sont généralement disposées en face 2, donc en contact avec l'intercalaire de feuilletage.
- [0004] L'email est généralement obtenu par cuisson au-dessus de 500°C d'une composition comprenant une fritte de verre et des pigments. L'étape de cuisson est généralement réalisée simultanément avec le bombage et/ou la trempe de la feuille de verre.
- [0005] Il a été observé que la présence d'une couche d'email causait une dégradation de la résistance mécanique du verre revêtu. Il semblerait que la présence d'hétérogénéités dans la couche d'email (pores, pigments) facilite l'initiation de fissures qui peuvent se propager dans le verre sous-jacent. La différence entre les coefficients de dilatation thermique de l'email et du verre et la diffusion d'espèces entre le verre et l'email entraînent également la création de contraintes résiduelles qui fragilisent localement le verre émaillé.
- [0006] Cette fragilisation locale peut entraîner une casse du vitrage sous l'effet de contraintes mécaniques ou thermomécaniques, par exemple sous l'effet d'un impact (gravillons, grêle...) ou de brusques changements de température.
- [0007] La demande WO2018/220325 résout ce problème en remplaçant l'email par une peinture à base de silicate, ce qui impose toutefois de modifier le processus de fabrication des vitrages.
- [0008] L'invention a pour but d'obvier à ces inconvénients en proposant un vitrage émaillé présentant une meilleure résistance mécanique.

- [0009] A cet effet, l'invention a pour objet un matériau comprenant une feuille de verre dont une face comprend une zone émaillée revêtue d'une couche d'email opaque et une zone non-émaillée, une sous-couche étant disposée uniquement dans au moins une partie de la zone émaillée, sous ladite couche d'email et au contact de celle-ci.
- [0010] L'invention a également pour objet un procédé d'obtention d'un tel matériau, comprenant le dépôt d'une sous-couche sur une partie d'une face d'une feuille de verre puis le dépôt d'une couche d'email opaque dans au moins la zone revêtue de la sous-couche.
- [0011] L'invention a enfin pour objet un vitrage, notamment une lunette arrière, un toit ou un pare-brise, de véhicule automobile, comprenant un matériau selon l'invention.
- [0012] La feuille de verre est de préférence en verre silico-sodo-calcique. Elle est avantageusement obtenue par flottage. D'autres compositions de verre sont toutefois possibles, par exemple des compositions du type borosilicate ou aluminosilicate.
- [0013] La feuille de verre peut être en verre clair ou en verre teinté, de préférence en verre teinté, par exemple en vert, gris ou bleu. Pour ce faire, la composition chimique de la feuille de verre comprend avantageusement de l'oxyde de fer, en une teneur pondérale allant de 0,5 à 2,5%. Elle peut également comprendre d'autres agents colorants, tels que l'oxyde de cobalt, l'oxyde de chrome, l'oxyde de nickel, l'oxyde d'erbium, ou encore le sélénium.
- [0014] La feuille de verre présente une épaisseur de préférence comprise entre 0,7 et 5 mm, notamment entre 1 et 4 mm, voire entre 1,5 et 3 mm. La feuille de verre présente de préférence une surface d'au moins 1 m².
- [0015] La feuille de verre peut être plane ou bombée. Elle est généralement plane lors des étapes de dépôt de la sous-couche et de la couche d'email. Elle est ensuite de préférence bombée et possède donc une forme bombée dans le vitrage final.
- [0016] La zone émaillée représente de préférence entre 2 et 25%, notamment entre 3 et 20%, voire entre 5 et 15% de la surface de la face revêtue. La zone émaillée se présente de préférence sous la forme d'une bande périphérique. Par « bande périphérique », on entend une bande refermée sur elle-même qui, de chaque point de la périphérie de la feuille de verre, s'étend vers l'intérieur de la feuille de verre sur une certaine largeur, typiquement comprise entre 1 et 20 cm.
- [0017] La zone non-émaillée est généralement non-revêtue. Alternativement, elle peut être revêtue d'un empilement de couches minces, par exemple comprenant une couche à faible émissivité, notamment à base d'argent ou à base d'un oxyde transparent électroconducteur (TCO) tel que l'oxyde d'indium et d'étain ou les oxydes d'étain ou de zinc dopés.
- [0018] La sous-couche est disposée uniquement dans au moins une partie de la zone émaillée. Elle n'est donc pas présente dans la zone non-émaillée.

- [0019] La sous-couche est disposée sous la couche d'émail et au contact de la couche d'émail. De préférence, la sous-couche est au contact de la feuille de verre.
- [0020] La présence de cette sous-couche permet d'améliorer la résistance mécanique du vitrage, comme démontré dans la suite du texte.
- [0021] Selon un premier mode de réalisation, la sous-couche est disposée dans une partie seulement de la zone émaillée. De préférence, la zone revêtue par la sous-couche représente entre 1 et 90%, notamment entre 2 et 60%, voire entre 3 et 40%, et même entre 4 et 10% de la surface de la zone émaillée. On souhaite dans ce cas éviter des fragilisations très locales, par exemple dans des zones de soudure de connecteurs électriques, comme expliqué plus en détail dans la suite du texte.
- [0022] Selon un deuxième mode de réalisation, la sous-couche est disposée dans la totalité de la zone émaillée. Il s'agit alors d'éviter des fragilisations dans toute la zone émaillée.
- [0023] La sous-couche est de préférence à base, voire constituée d'un oxyde, d'un nitrure ou d'un oxynitrure. La sous-couche ne doit pas être une couche d'émail.
- [0024] La sous-couche est avantageusement à base d'oxyde de silicium, voire constituée ou essentiellement constituée d'oxyde de silicium. Etant dépourvue de coloration, une telle couche permet de ne pas affecter l'aspect en réflexion de la couche d'émail.
- [0025] La sous-couche est de préférence une couche unique, et non un empilement de couches.
- [0026] La sous-couche est de préférence une couche sol-gel. Dans ce cas le dépôt de la sous-couche est réalisé par un procédé sol-gel. La couche sol-gel est de préférence à base voir constituée d'oxyde de silicium.
- [0027] Un procédé sol-gel est un procédé dans lequel un sol contenant des précurseurs de la couche à produire est déposé sur la feuille de verre par divers moyens, tels que la pulvérisation, le rideau, l'enduction laminaire, le rouleau, la sérigraphie etc.... Le dépôt par sérigraphie est ici préféré puisqu'il permet aisément de ne déposer la sous-couche que dans les parties souhaitées de la zone émaillée.
- [0028] Le sol contient de préférence des précurseurs organométalliques de la couche à produire, par exemple de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS). La couche est ensuite généralement séchée avant dépôt de la couche d'émail puis recuite afin de la densifier. Le recuit a lieu de préférence lors de la même étape que la cuisson de l'émail, généralement pendant le bombage et/ou la trempe de la feuille de verre.
- [0029] Alternativement, le dépôt de la sous-couche peut être réalisé par des méthodes de PVD ou de CVD (dépôt chimique en phase vapeur), par exemple par pulvérisation cathodique, ou encore par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) éventuellement sous pression atmosphérique (APPECVD). Il est alors possible de disposer des masques afin de ne déposer la sous-couche que dans les parties de la zone

émaillée où elle sera utile.

- [0030] L'épaisseur de la sous-couche est de préférence comprise entre 10 nm et 1 μ m. Lorsque la sous-couche est déposée par pulvérisation cathodique ou par (AP)PECVD, l'épaisseur de la sous-couche est de préférence comprise entre 20 nm et 200 nm, notamment entre 30 nm et 100 nm. Lorsque la sous-couche est une couche sol-gel, l'épaisseur de la sous-couche est de préférence comprise entre 50 nm et 800 nm, notamment entre 100 nm et 300 nm.
- [0031] Ces chiffres valent pour l'épaisseur de la sous-couche dans le matériau final, après cuisson de l'émail. Le matériau revendiqué couvre toutefois également le matériau intermédiaire avant cuisson de l'émail. Dans ce cas, et lorsque la sous-couche est une couche sol-gel non encore densifiée, l'épaisseur de la sous-couche peut être plus élevée, notamment entre 500 nm et 3 μ m.
- [0032] Par couche d'émail on entend aussi bien la couche avant cuisson qu'après cuisson.
- [0033] Avant cuisson, la couche d'émail comprend une fritte de verre, des pigments et un médium organique. Après cuisson, la couche d'émail comprend des pigments et une matrice vitreuse obtenue par fusion de la fritte de verre.
- [0034] La fritte de verre et/ou la matrice vitreuse est de préférence constituée d'un verre de borosilicate de zinc et/ou de bismuth. Au moins un, notamment chaque, pigment est de préférence à base d'un oxyde, ou d'un sulfure, de fer, de chrome, de cuivre, de cobalt et/ou de manganèse.
- [0035] La couche d'émail est de préférence obtenue par sérigraphie d'une composition d'émail fluide comprenant une fritte de verre, des pigments et un médium organique. Pour ce faire, on dépose, notamment à l'aide d'un racle, la composition d'émail sur la feuille de verre au travers de mailles d'un écran de sérigraphie. Les mailles de l'écran sont obturées dans la partie correspondant aux zones de la feuille de verre que l'on ne veut pas revêtir, de sorte que la composition d'émail ne peut passer au travers de l'écran que dans les zones à imprimer, selon un motif prédéfini. D'autres techniques de dépôt telles que les techniques d'impression numérique sont également possibles.
- [0036] Avant cuisson, l'émail présente une épaisseur de préférence comprise entre 10 et 30 μ m, notamment entre 15 et 25 μ m. Après cuisson, l'épaisseur de la couche d'émail est de préférence entre 5 et 15 μ m, notamment entre 7 et 13 μ m.
- [0037] L'émail est de préférence noir, et présente avantageusement une coordonnée colorimétrique L* en réflexion côté émail inférieure à 5, notamment à 3.
- [0038] Le procédé selon l'invention comprend de préférence une étape de cuisson de la couche d'émail, généralement durant la trempe et/ou le bombage de la feuille de verre. Le cas échéant, cette étape sert également à densifier la sous-couche sol-gel. Cette étape met en œuvre des températures allant de préférence de 550 à 720°C.
- [0039] Le vitrage selon l'invention peut comprendre une seule feuille de verre, généralement

trempée thermiquement. Alternativement, le vitrage peut être un vitrage feuilleté, dans lequel la feuille de verre du matériau selon l'invention est liée adhésivement à une autre feuille de verre au moyen d'un intercalaire de feuilletage, par exemple en polyvinylbutyral. Les feuilles de verre ne sont alors pas trempées thermiquement.

[0040] Le vitrage selon l'invention peut être une lunette arrière de véhicule automobile.

[0041] La couche d'émail peut être surmontée, dans une partie de la zone émaillée, de pistes électroconductrices, notamment sous forme de pâte d'argent. Ces pistes sont notamment des bandes collectrices destinées à alimenter électriquement des fils chauffants également en pâte d'argent. De préférence, un connecteur métallique est soudé à au moins une bande collectrice, dans une zone appelée « zone de soudure », à l'aide d'un alliage sans plomb. Dans ce mode de réalisation, la sous-couche est de préférence disposée au droit de la zone de soudure, et notamment uniquement au droit de cette zone. Il s'avère en effet que la fragilisation due à l'émail évoquée dans l'introduction du présent texte est particulièrement cruciale dans ce contexte car elle peut entraîner la casse des vitrages lors de tests de vieillissement appelés test TCT et comprenant 60 cycles de variations de températures entre -40 et +105°C sous une tension de 14 V.

[0042] Selon un mode de réalisation préféré, le matériau comprend donc au-dessus de la couche d'émail une bande collectrice en pâte d'argent dans une zone dite de soudure dans laquelle la bande collectrice est destinée à être soudée, ou est soudée, à un connecteur métallique, et la sous-couche est disposée au droit de cette zone de soudure, notamment uniquement au droit de cette zone de soudure. La pâte d'argent comprend des particules d'argent et une fritte de verre et est généralement déposée par sérigraphie. Le connecteur métallique est notamment en acier contenant du chrome. L'alliage de soudure est notamment à base d'étain, d'argent et de cuivre.

[0043] Dans ce dernier mode de réalisation, le vitrage est de préférence une lunette arrière. Le vitrage comprend alors généralement une seule feuille de verre trempée thermiquement. Alternativement, il peut s'agir d'un vitrage feuilleté, la feuille de verre n'étant pas trempée thermiquement mais étant liée adhésivement à une autre feuille de verre.

[0044] Le vitrage selon l'invention peut aussi être un toit de véhicule automobile. Le vitrage comprend alors de préférence une seule feuille de verre trempée thermiquement. Dans ce mode de réalisation, la sous-couche est de préférence disposée dans la totalité de la zone émaillée afin d'éviter la casse du toit du fait d'impacts, par exemple de pierres ou de grêlons.

[0045] Le vitrage selon l'invention peut encore être un pare-brise. Dans ce cas également, la sous-couche est de préférence disposée dans la totalité de la zone émaillée afin d'améliorer la résistance du pare-brise au gravillonnage. Dans ce cas, le vitrage est de

préférence un vitrage feuilleté, la feuille de verre n'étant pas trempée thermiquement. La couche d'émail est alors généralement située en face 2, donc en contact avec l'intercalaire de feuilletage.

[0046] Les exemples qui suivent illustrent l'invention de manière non-limitative.

[0047] Exemple 1

[0048] Dans cet exemple, une sous-couche de silice de 70 nm d'épaisseur a été déposée par pulvérisation cathodique sur une feuille de verre clair silico-sodocalcique de 3,85 mm d'épaisseur commercialisé par la Demanderesse sous la référence Planiclear. Une couche d'émail noir (Ferro 14501) de 25 µm d'épaisseur humide a ensuite été déposée par sérigraphie sur la sous-couche. La feuille de verre ainsi revêtue a ensuite été trempée après traitement thermique à 650°C pendant 180 secondes.

[0049] Dans un exemple comparatif C1, l'émail a été déposé directement en contact du verre.

[0050] Trente échantillons ayant une taille de 70*70 mm² ont ensuite été soumis à des essais de flexion tripode.

[0051] [fig.1] représente les résultats des essais sous forme d'un graphique indiquant la probabilité de rupture (notée P) en fonction de la contrainte (notée C) en MPa.

[0052] Les résultats montrent que la présence de la sous-couche permet d'améliorer la résistance mécanique du verre émaillé.

[0053] Exemple 2

[0054] Cet exemple se distingue de l'exemple 1 en ce que la nature de la sous-couche était une couche de silice sol-gel.

[0055] Le dépôt de la sous-couche a été réalisé par centrifugation (*spin-coating*) dans les conditions suivantes : 3 mL de sol et vitesse de 1000 tours par minute. La sous-couche a ensuite été séchée pendant 10 minutes à 180°C avant le dépôt d'émail. Le sol de départ comprenait 18 g de méthyltriéthoxysilane, 15 g d'isopropanol et 5 g d'eau acidifiée à pH 2. Le sol a été dilué à 66% dans de l'eau à pH 2 après hydrolyse à température ambiante.

[0056] Dans l'exemple comparatif C2, l'émail a été déposé directement sur le verre.

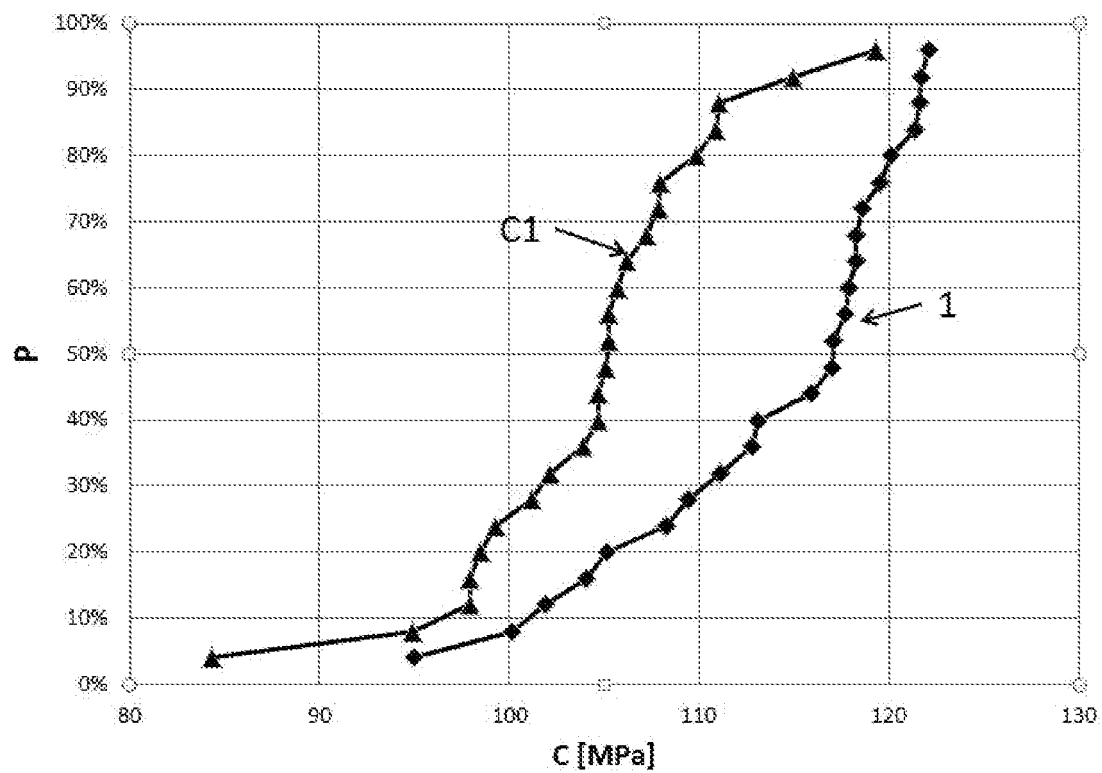
[0057] [fig.2] représente les résultats des essais sous forme d'un graphique indiquant la probabilité de rupture (notée P) en fonction de la contrainte (notée C) en MPa.

[0058] Les résultats montrent que la présence de la sous-couche permet d'améliorer la résistance mécanique du verre émaillé.

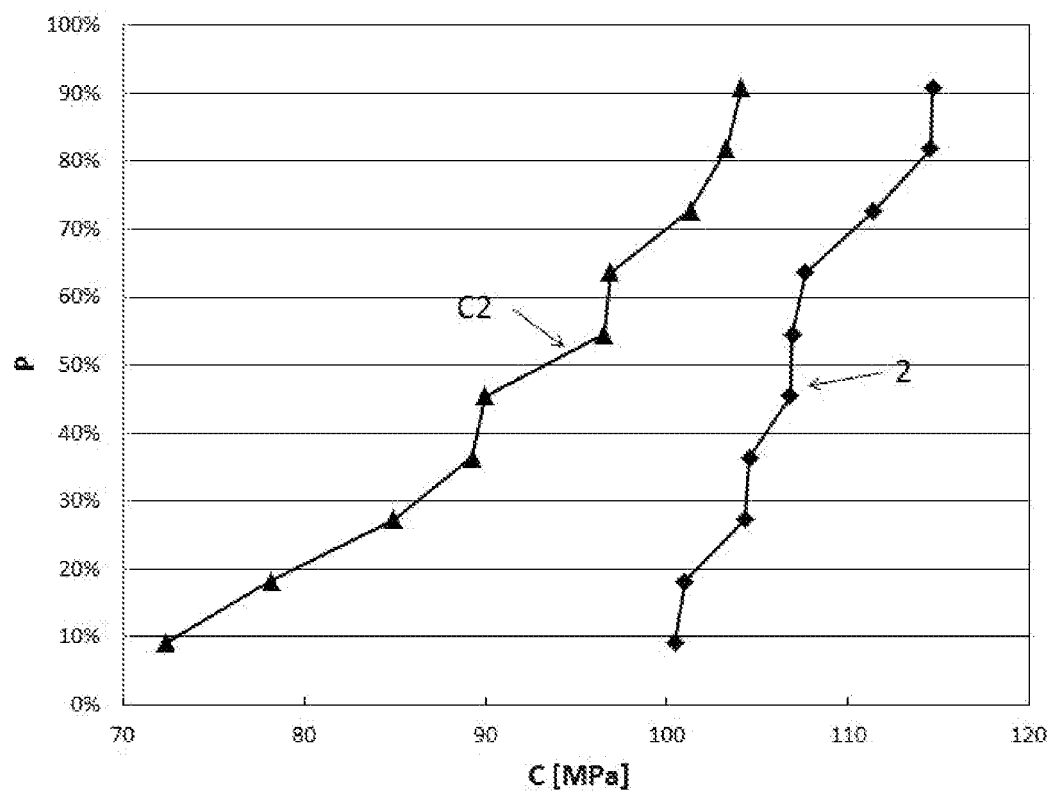
Revendications

- [Revendication 1] Matériau comprenant une feuille de verre dont une face comprend une zone émaillée revêtue d'une couche d'émail opaque et une zone non-émaillée, une sous-couche étant disposée uniquement dans au moins une partie de la zone émaillée, sous ladite couche d'émail et au contact de celle-ci.
- [Revendication 2] Matériau selon la revendication 1, dans lequel la sous-couche est au contact de la feuille de verre.
- [Revendication 3] Matériau selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la sous-couche est disposée dans une partie seulement de la zone émaillée.
- [Revendication 4] Matériau selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel la sous-couche est disposée dans la totalité de la zone émaillée.
- [Revendication 5] Matériau selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la sous-couche est à base d'un oxyde, d'un nitrure, ou d'un oxynitrure, notamment est à base d'oxyde de silicium.
- [Revendication 6] Matériau selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la sous-couche est une couche sol-gel.
- [Revendication 7] Matériau selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'épaisseur de la sous-couche est comprise entre 10 nm et 1 μ m.
- [Revendication 8] Procédé d'obtention d'un matériau selon l'une des revendications précédentes, comprenant le dépôt d'une sous-couche sur une partie d'une face d'une feuille de verre puis le dépôt d'une couche d'émail opaque dans au moins la zone revêtue de la sous-couche.
- [Revendication 9] Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le dépôt de la sous-couche est réalisé par un procédé sol-gel, par pulvérisation cathodique ou par dépôt chimique en phase vapeur.
- [Revendication 10] Vitrage, notamment lunette arrière, toit ou pare-brise, de véhicule automobile, comprenant un matériau selon l'une des revendications 1 à 7.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 872314
FR 1909708

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2015/101744 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 9 juillet 2015 (2015-07-09) * revendication 1; figures 3,4 *	1-10	C03C17/34
X	US 4 827 274 A (ARMBRUSTER GUENTER [DE]) 2 mai 1989 (1989-05-02) * colonne 5; figures 1,2 *	1-3,5,6, 8,10	
X	EP 0 807 611 A1 (FLACHGLAS AG [DE]) 19 novembre 1997 (1997-11-19) * page 4, ligne 15 - ligne 43; figures 2,3 *	1-4,6,8, 10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C03C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 mai 2020		Saldamli, Saltuk	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet 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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1909708 FA 872314**

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 **14-05-2020**
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 2015101744 A1		09-07-2015	CN 105849061 A	10-08-2016
			DK 3089948 T3	06-06-2018
			EP 3089948 A1	09-11-2016
			ES 2668853 T3	22-05-2018
			FR 3015973 A1	03-07-2015
			WO 2015101744 A1	09-07-2015

US 4827274 A		02-05-1989	AT 95010 T	15-10-1993
			AU 602032 B2	27-09-1990
			BR 8706573 A	12-07-1988
			CA 1290448 C	08-10-1991
			DE 3641738 A1	16-06-1988
			EP 0270961 A2	15-06-1988
			ES 2044898 T3	16-01-1994
			JP S63232504 A	28-09-1988
			KR 880007274 A	26-08-1988
			MX 168978 B	16-06-1993
			US 4827274 A	02-05-1989
			ZA 8709131 B	04-06-1988

EP 0807611 A1		19-11-1997	DE 19619356 A1	20-11-1997
			EP 0807611 A1	19-11-1997
