(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
22 juin 2017 (22.06.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/103471 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C03C 3/091 (2006.01) *B32B 17/10* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/053420

(22) Date de dépôt international :
14 décembre 2016 (14.12.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1562665 17 décembre 2015 (17.12.2015) FR

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

(72) Inventeurs : **CLAIREAUX, Corinne**; 36, Rue de la Villette, 75019 Paris (FR). **FREDY, Carole**; 27, Avenue Franklin Roosevelt, 94130 Nogent-Sur-marne (FR).

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE**; Département Propriété Industrielle, 39, Quai Lucien Lefranc, 93300 Aubervilliers (FR).

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

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

Publiée :

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

WO 2017/103471 A1

(54) Title : ASYMMETRIC LAMINATED GLASS

(54) Titre : VERRE FEUILLETE ASYMETRIQUE

(57) Abstract : The present invention relates to a laminated glazing comprising at least a first glass sheet of soda-lime-silica type, a second glass sheet which is thinner than the first glass sheet and a polymeric interlayer located between the two glass sheets, in which the second glass sheet is a glass of aluminosilicate type comprising the following oxides within the ranges of contents by weight defined below: SiO_2 between 60.00 and 68.00% Al_2O_3 between 2.80 and 7.80% Na_2O between 10.00 and 15.80% MgO between 4.90 and 10.10% K_2O between 4.80 and 9.70% B_2O_3 between 0 and 3.20% CaO between 0 and 1.00%. The process for the manufacture of such a glazing and its use as motor vehicle glazing are also described.

(57) Abrégé : La présente invention porte sur un vitrage feuilleté comprenant au moins une première feuille de verre de type silico-sodo calcique, une deuxième feuille de verre de plus faible épaisseur que la première feuille de verre, et un intercalaire polymérique situé entre les deux feuilles de verre, dans lequel la deuxième feuille de verre est un verre de type aluminosilicate comprenant les oxydes suivants dans les gammes de teneurs pondérales définies ci-après : SiO_2 entre 60,00 et 68,00% Al_2O_3 entre 2,80 et 7,80% Na_2O entre 10,00 et 15,80% MgO entre 4,90 et 10,10% K_2O entre 4,80 et 9,70% B_2O_3 entre 0 et 3,20% CaO entre 0 et 1,00%. Le procédé de fabrication d'un tel vitrage et son utilisation comme vitrage automobile sont également décrits.

VERRE FEUILLETE ASYMETRIQUE

La présente invention porte sur un vitrage feuilleté asymétrique constitué d'au moins deux feuilles de verre dont une des feuilles est une feuille de verre mince trempée chimiquement. Elle concerne plus particulièrement un vitrage feuilleté pour une utilisation dans le domaine des transports (automobile, hélicoptère, avion..) notamment en tant que pare-brise de voiture.

Les vitrages feuilletés sont couramment utilisés puisqu'ils présentent l'avantage d'être des vitrages dits « de sécurité ». Dans ce type de vitrage, une feuille intercalaire en matière plastique est placée entre les deux feuilles de verre. Il est courant, dans le domaine de l'automobile, d'utiliser des vitrages asymétriques, dans le sens où les deux feuilles de verre constitutives du vitrage sont d'épaisseurs différentes. Les développements actuels cherchent en particulier à réduire le poids des vitrages et par conséquent s'orientent vers une diminution des épaisseurs des feuilles de verre les constituant. Il est toutefois nécessaire que les vitrages feuilletés même allégés présentent une résistance mécanique compatible avec les applications recherchées. Une des possibilités permettant de renforcer la résistance mécanique du vitrage consiste à utiliser au moins une feuille de verre qui 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.

Un vitrage feuilleté asymétrique comprenant une feuille de verre trempée chimiquement est 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 de l'automobile, 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 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.

D'autre part, outre les exigences concernant les propriétés de résistance mécaniques et les exigences liées au procédé de bombage du vitrage, il est nécessaire que les vitrages possèdent une bonne résistance chimique et notamment une bonne résistance hydrolytique. Il faut en effet que le verre, après sa fabrication, puisse être stocké pendant un certain temps, notamment en piles, tout en conservant les propriétés initiales du vitrage, notamment sa qualité optique.

Des compositions de feuille de verre présentant, après trempe chimique, des contraintes de compression élevées sur une grande profondeur et également une bonne résistance hydrolytique sont notamment décrites dans le brevet EP0914298. Toutefois, les durées de trempe décrites dans ce document ne sont pas compatibles avec les procédés de production de vitrage pour des applications automobiles, qui nécessitent des durées de traitement chimique nettement plus courtes. D'autre part, les compositions des verres décrites dans ce document ne permettent pas nécessairement d'être bombées simultanément avec une feuille de verre de type silico-sodo-calcique.

L'invention a pour but de proposer des vitrages feuilletés asymétriques qui présentent une résistance mécanique élevée, une bonne résistance hydrolytique et dont les deux feuilles de verre le constituant sont telles qu'elles puissent être bombées simultanément.

A cet effet, l'invention a pour objet un vitrage feuilleté qui comprend au moins une première feuille de verre de type silico-sodo-calcique, une deuxième feuille de verre de plus faible épaisseur que la première feuille de verre, et un intercalaire polymérique situé entre les deux feuilles de verre, la deuxième feuille de verre étant un verre de type aluminosilicate comprenant les oxydes suivants dans les gammes de teneurs pondérales définies ci-après :

SiO_2	entre 60,00 et 68,00%
Al_2O_3	entre 2,80 et 7,80%
Na_2O	entre 10,00 et 15,80%
MgO	entre 4,90 et 10,10%
K_2O	entre 4,80 et 9,70%
B_2O_3	entre 0 et 3,20%
CaO	entre 0 et 1,00%

La teneur en SiO_2, principal oxyde formateur du verre, est comprise entre 60,00% 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 de type silico-sodo-calcique.

La teneur pondérale en Al_2O_3 est comprise entre 2.80 et 7.80%, 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 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 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 4.90 et 10.10%. Cet oxyde favorise la fusion des compositions de verre et améliore la viscosité aux 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%car cet oxyde est nuisible pour la trempe chimique.

Avantageusement la deuxième feuille de verre est renforcée par un échange d'ions sodium par des ions potassium. La deuxième feuille de verre est renforcée par échange d'ions superficiels sur une profondeur d'échange d'ions d'au moins 30 µm et la contrainte de surface de la feuille de verre est d'au moins 550 MPa, de préférence d'au moins 600 MPa. Ce profil de contraintes est obtenu par un traitement d'échange ionique à une température inférieure à 490°C, par exemple à 460°C, pendant une durée de 2 heures.

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 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

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

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.

D'autre part, pour avoir une bonne résistance à la corrosion en piles, la deuxième feuille de verre présente avantageusement une bonne résistance à un test de résistance hydrolytique. On entend par résistance hydrolytique la capacité qu'a un verre à se solubiliser par lixiviation. Cette résistance est donc notamment dépendante de la composition chimique du verre. Elle est évaluée par la mesure de la perte de poids de poudres de verre finement broyées après attaque à l'eau. L'attaque à l'eau du verre en grains ou «test DGG » est une méthode qui consiste à plonger 10 grammes de verre broyé, dont la taille des grains est comprise entre 360 et 400 µm, dans 100 ml d'eau portés à ébullition pendant une durée de 5 heures. Après refroidissement rapide, la solution est filtrée et un volume déterminé de filtrat est évaporé à sec. Le poids de la matière sèche obtenu permet de calculer la quantité de verre dissoute dans l'eau. On détermine ainsi la quantité de verre extrait en mg par gramme de verre testé, que l'on note « DGG ». Plus la valeur de la DGG est faible, plus le verre est résistant à l'hydrolyse. Avantageusement, la deuxième feuille de verre du vitrage selon la présente invention a une valeur de DGG inférieure à 30 mg.

Il est essentiel que les deux feuilles de verre constitutives du vitrage selon la présente invention puissent être bombées de façon simultanée. Le vitrage 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 η=10,3) est inférieure, en valeur absolue, à 30°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 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 η=10,3) de la première feuille de verre et la température T_2 (log η=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 apparaitre 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 à la fois mécanique et chimique recherchées.

De façon préférée, la deuxième feuille de verre est un verre de type aluminosilicate comprenant les oxydes suivants dans les gammes de teneurs pondérales définies ci-après :

SiO_2	entre 60,00 et 67,00%
Al_2O_3	entre 2,80 et 7,80%
Na_2O	entre 10,00 et 13,50%
MgO	entre 4,90 et 10,10%
K_2O	entre 8,50 et 9,70%
B_2O_3	entre 0 et 3,20%
CaO	entre 0 et 1,00%

Les verres présentant cette composition ont avantageusement une bonne résistance chimique et une bonne résistance mécanique. Ils possèdent également une température T_2 (log η=10,3) proche de la température T_1 (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-calcique et comprend les oxydes suivants dans les gammes de teneurs pondérales 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%
Al_2O_3	entre 0 et 5,00%
MgO	entre 0 et 5,00%
K_2O	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 cérium, les halogènes ou les sulfures métalliques. Les compositions peuvent également contenir des agents colorants, tels que les oxydes de fer, l'oxyde de cobalt, de chrome, de cuivre, de vanadium, de nickel et le sélénium, qui sont la plupart du temps nécessaires pour les applications dans le domaine de l'automobile.

Les feuilles de verre constitutives du vitrage 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 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. Avantageusement, 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.

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 polyvynilbutyral (PVB), en polyméthacrylate de méthyle (PMMA), en éthylène vinyl acétate (EVA) ou en résine ionomère. L'intercalaire polymérique peut se présenter sous la forme d'un film multicouche, possédant des fonctionnalités particulières comme par exemple de meilleures propriétés acoustiques, anti UV ... 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 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 un intercalaire 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 alourdissement trop important.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication du vitrage feuilleté selon la présente invention, comprenant une étape de bombage simultané de la première et 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.

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 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. Cet échange a lieu habituellement 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 que le temps d'échange soit plus court pour être compatible avec les productivités des procédés de fabrication des vitrages feuilletés pour l'automobile. La durée de traitement est par exemple inférieur ou égal à 4 heures, préférentiellement inférieur ou égal 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, ainsi que de l'épaisseur en compression et du niveau de contraintes souhaité. On obtient notamment de bonnes performances au niveau de la trempe lorsque celle-ci est effectuée pendant une durée de 2 heures à une température de 460°C. 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 et notamment un pare-brise. 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 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.

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 le tableau ci-après :

	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex.6	Ex.7	Ex.8	Ex.9
SiO_2	67,00	64,90	66,35	64,40	60,65	63,35	76,75	70,95	63,60
Al_2O_3	2,80	7,50	7,60	5,30	7,70	5,95	2,95	3,00	2,75
MgO	10,05	5,05	4,95	7,30	8,40	8,95	5,00	5,05	10,20
Na_2O	10,15	10,05	15,65	12,70	13,10	12,10	9,85	15,55	15,95
K_2O	9,40	9,25	4,80	7,30	9,55	9,15	4,75	4,75	4,50
B_2O_3	0,10	2,85	0,10	3,00	0	0	0,15	0,15	2,70
divers	0,50	0,40	0,55	-	0,60	0,50	0,55	0,55	0,30
total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100

Tableau 1

Le tableau 2 donne les valeurs des températures supérieures de recuisson T(log η=13), les températures de Littleton, les températures pour lesquelles la viscosité du verre vaut 10,3 Poises T(log η=7,6), la valeur de DGG mesurée en mg, ainsi que la profondeur d'échange et la contrainte de surface en MPa, après un échange ionique d'une durée de 24 h à une température de 360°C pour chacune des compositions données dans le tableau ci-dessus (épaisseur des échantillons testés 2.5 mm). Les compositions des exemples 7, 8 et 9 sont non conformes à l'invention.

	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex.6	Ex.7	Ex.8	Ex.9
T(log η=13) en °C	549	549	510	540	557	552	568	489	525
T(log η=7,6) en °C	738	741	713	722	724	729	757	694	709
T(log η=10,3) En °C	643,5	645	611,5	631	640,5	640,5	662,5	591,5	617
DGG (mg)	26,7	11,8	24,5	24,5	23,5	23,5	15,5	49	102
Profondeur d'échange (µm)	63	36	39	30	42	45	40	40	19
Contrainte de surface (MPa)	608	608	717	600	624	630	521	559	846

Tableau 2

Après un échange ionique de 4h à 440°C sur une éprouvette de formulation conforme à l'exemple1 et d'épaisseur 0.7 mm, une contrainte de surface de 552 MPa et une profondeur d'échange de 39 µm sont atteintes.

Des vitrages selon la présente invention sont fabriqués en utilisant une première feuille de verre de composition suivante, notée feuille F1:

SiO_2	71,50%
Na_2O	14,10%
CaO	8,75%
Al_2O_3	0,80%
MgO	4,00%
K_2O	0,25%
Divers	0,60%

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

Les vitrages feuilletés asymétriques sont fabriquées en utilisant une première feuille de verre de la composition silico-sodo-calcique 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 0,55 mm obtenue après amincissement des feuilles de verre dont la composition est donnée dans le tableau 1.

Le tableau 3 suivant précise l'écart entre les températures T(log η=10,3) des feuilles de verre constitutives du vitrage feuilleté. La notation utilisée pour caractériser le vitrage est la suivante « F1/ F2.x » dans laquelle F1 précise qu'il s'agit de l'association d'une première feuille de composition F1 et d'une deuxième feuille de composition x (où x varie de 1 à 9 et correspond aux exemples 1 à 9 donnés dans le tableau 1. Ainsi la feuille F2.1 est la deuxième feuille de verre dont la composition est celle de l'exemple 1).

Vitrage feuilleté	F1/ F2.1	F1/ F2.2	F1/ F2.3	F1/ F2.4	F1/ F2.5	F1/ F2.6	F1/ F2.7	F1/ F2.8	F1/ F2.9
Ecart des températures T(log η=10,3)	10,5	12	21,5	2	7,5	7,5	29,5	41,5	16

Tableau 3

Seuls les verres préparés avec une seconde feuille de verre conforme à l'invention permettent d'obtenir des vitrages feuilletés qui répondent à la fois aux critères de résistance mécanique, de résistance à la corrosion du verre avant formage et trempe chimique et de possibilité de bombage simultané.

REVENDICATIONS

1. Vitrage feuilleté comprenant au moins une première feuille de verre de type silico-sodo calcique, une deuxième feuille de verre de plus faible épaisseur que la première feuille de verre, et un intercalaire polymérique situé entre les deux feuilles de verre, caractérisé en ce que la deuxième feuille de verre est un verre de type aluminosilicate comprenant les oxydes suivants dans les gammes de teneurs pondérales définies ci-après :

SiO_2	entre 60,00 et 68,00%
Al_2O_3	entre 2,80 et 7,80%
Na_2O	entre 10,00 et 15,80%
MgO	entre 4,90 et 10,10%
K_2O	entre 4,80 et 9,70%
B_2O_3	entre 0 et 3,20%
CaO	entre 0 et 1,00%

2. Vitrage selon la revendication 1 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 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%
Al_2O_3	entre 0 et 5,00%
MgO	entre 0 et 5,00%
K_2O	entre 0 et 5,00%

3. Vitrage selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la deuxième feuille de verre comprend les oxydes suivants dans les gammes de teneurs pondérales définies ci-après :

SiO_2	entre 60,00 et 67,00%
Al_2O_3	entre 2,80 et 7,80%
Na_2O	entre 10,00 et 13,50%
MgO	entre 4,90 et 10,10%

K_2O	entre 8,50 et 9,70%
B_2O_3	entre 0 et 3,20%
CaO	entre 0 et 1,00%

4. Vitrage selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la deuxième feuille de verre est renforcée par trempe chimique avec une profondeur d'échange d'ions d'au moins 30 µm et possède une contrainte de surface d'au moins 550 MPa, de préférence d'au moins 600 MPa.
5. Vitrage selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la deuxième feuille de verre a une résistance hydrolytique telle que la DGG est inférieure à 30mg.
6. Vitrage selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'écart entre les températures T(log η=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.
7. Vitrage selon l'une des revendications précédentes 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.
8. Vitrage selon l'une des revendications précédentes 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.
9. Vitrage selon l'une des revendications précédentes 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 polyvynilbutyral (PVB), en polyméthacrylate de méthyle (PMMA), en éthylène vinyl acétate (EVA) ou en résine ionomère.
10. Vitrage selon la revendication 9 caractérisé en ce que l'épaisseur de l'intercalaire polymérique est comprise entre 50 µm et 4 mm.
11. Procédé de fabrication du vitrage selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de bombage simultané de la première et 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, notamment pare-brise, 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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/053420

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C3/091 B32B17/10
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C B32B

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/059406 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 30 April 2015 (2015-04-30) table 1 example 1 c5	1-14
Y	US 2013/295357 A1 (CLEARY THOMAS MICHAEL [US] ET AL) 7 November 2013 (2013-11-07) claim 1	1-11,13, 14
Y	WO 2015/058885 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 30 April 2015 (2015-04-30) figure 3 page 10, line 18 - line 30	12

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 February 2017	08/03/2017

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

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2016/053420

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015059406 A1	30-04-2015	CA 2925065 A1	30-04-2015
		CN 104755264 A	01-07-2015
		EA 201690824 A1	31-08-2016
		EP 3060396 A1	31-08-2016
		FR 3012071 A1	24-04-2015
		JP 2016540716 A	28-12-2016
		KR 20160077061 A	01-07-2016
		US 2016263969 A1	15-09-2016
		WO 2015059406 A1	30-04-2015
US 2013295357 A1	07-11-2013	US 2013295357 A1	07-11-2013
		US 2016318284 A1	03-11-2016
WO 2015058885 A1	30-04-2015	CA 2925022 A1	30-04-2015
		CN 105636778 A	01-06-2016
		EA 201690830 A1	31-08-2016
		EP 3060392 A1	31-08-2016
		JP 2016539894 A	22-12-2016
		KR 20160060113 A	27-05-2016
		US 2016279904 A1	29-09-2016
		WO 2015058885 A1	30-04-2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2016/053420

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C03C3/091 B32B17/10
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C03C B32B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2015/059406 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 30 avril 2015 (2015-04-30) tableau 1 exemple 1 c5	1-14

Y	US 2013/295357 A1 (CLEARY THOMAS MICHAEL [US] ET AL) 7 novembre 2013 (2013-11-07) revendication 1	1-11,13, 14

Y	WO 2015/058885 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 30 avril 2015 (2015-04-30) figure 3 page 10, ligne 18 - ligne 30	12

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
28 février 2017	08/03/2017

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Friederich, Pierre

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2016/053420

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
		EA 201690824 A1	31-08-2016
		EP 3060396 A1	31-08-2016
		FR 3012071 A1	24-04-2015
		JP 2016540716 A	28-12-2016
		KR 20160077061 A	01-07-2016
		US 2016263969 A1	15-09-2016
		WO 2015059406 A1	30-04-2015
US 2013295357 A1	07-11-2013	US 2013295357 A1	07-11-2013
		US 2016318284 A1	03-11-2016
WO 2015058885 A1	30-04-2015	CA 2925022 A1	30-04-2015
		CN 105636778 A	01-06-2016
		EA 201690830 A1	31-08-2016
		EP 3060392 A1	31-08-2016
		JP 2016539894 A	22-12-2016
		KR 20160060113 A	27-05-2016
		US 2016279904 A1	29-09-2016
		WO 2015058885 A1	30-04-2015