

(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
20 décembre 2012 (20.12.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/172269 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C03C 17/00 (2006.01) B44C 1/00 (2006.01)
C03C 17/34 (2006.01) B44C 3/02 (2006.01)
B41M 1/12 (2006.01) C03C 8/14 (2006.01)
B41M 1/34 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/051355
- (22) Date de dépôt international :
15 juin 2012 (15.06.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1155312 17 juin 2011 (17.06.2011) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18, Avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SAVARY, Jean-Philippe [FR/US]; 1400 Heritage Drive #109, Northfield, MN 55057 (US). BEYRLE, André [FR/FR]; 760 rue de Coucy, F-60170 Tracy le Val (FR). CHAHBOUNE, Kamel [FR/FR]; 158 Avenue de Château-Thierry, F-02200 Soissons (FR).
- (74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : PROCESS FOR MANUFACTURING A GLASS SUBSTRATE COMPRISING PRINTED ENAMEL PATTERNS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN SUBSTRAT EN VERRE COMPORTANT DES MOTIFS IMPRIMÉS EN EMAIL

(57) Abstract : The present invention relates to a process for manufacturing a one-way vision glass pane comprising one or more separate enamel patterns composed of a number of exactly aligned layers, process in which: a) at least one layer of a composition comprising at least one mineral pigment is deposited over all or part of the area of the pane, said composition being free of glass frit, b) at least one layer of an enamel composition comprising at least one glass frit and at least one mineral pigment of a different colour to the pigment of step a) is deposited, by screen printing, in the shape of the one or more desired patterns, c) the pane coated with said layers is heated to a temperature high enough to bake the enamel, and d) pigments that have not been fixed by the enamel, which pigments are located outside of the one or more patterns, are removed, characterized in that the particles of the one or more pigments and the particles of the one or more glass frits are of similar size, especially having a particle size distribution such that 50% of the particles are smaller than 7 µm in size, and in that the thickness of the layer of enamel composition deposited in step b) is larger than the thickness of the pigment layer deposited in step a), the enamel layer deposited in step b) being between 20 and 100 µm in thickness and the pigment layer deposited in step a) being between 4 and 15 µm in thickness.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un panneau en verre à vision à sens unique comportant un ou plusieurs motifs discrets en émail, composés de plusieurs couches en exacte coïncidence, procédé selon lequel : a) on dépose au moins une couche d'une composition renfermant au moins un pigment minéral sur tout ou partie de la surface du panneau, ladite composition étant exempte de fritte de verre, b) on dépose par sérigraphie au moins une couche d'une composition d'émail renfermant au moins une fritte de verre et au moins un pigment minéral de couleur différente de celui de l'étape a) sous la forme du ou des motifs désirés, c) on chauffe le panneau revêtu desdites couches à une température suffisante pour cuire l'émail, et d) on élimine les pigments non fixés par l'émail situés en dehors du ou des motifs, caractérisé en ce que les particules de pigment(s) et les particules de(s) fritte(s) de verre ont une dimension similaire, notamment une distribution granulométrique telle que 50 % des particules ont une taille inférieure à 7 µm, et en ce que l'épaisseur de la couche de composition

[Suite sur la page suivante]

WO 2012/172269 A1

d'email déposée à l'étape b) est supérieure à l'épaisseur de la couche de pigments déposée à l'étape a), l'épaisseur de la couche d'email déposée à l'étape b) étant comprise entre 20 et 100 μm et l'épaisseur de la couche de pigments déposée à l'étape a) étant comprise entre 4 et 15 μm .

PROCEDE DE FABRICATION D'UN SUBSTRAT EN VERRE COMPORTANT DES MOTIFS IMPRIMES EN EMAIL

5

La présente invention se rapporte au domaine des substrats en verre imprimés comportant des motifs à base d'email.

10 Les substrats en verre imprimés sont utilisés dans des applications variées, notamment en tant que vitrages pour des bâtiments d'habitation, de bureau ou industriels, ou pour l'automobile, dans un but décoratif et/ou fonctionnel. La présente invention s'intéresse plus particulièrement au domaine
15 d'avoir une vision à sens unique, à savoir qu'un observateur se trouvant à l'intérieur d'un bâtiment aura une vision normale de l'environnement extérieur à ce même bâtiment et aucune vision lorsqu'il se situe de l'autre côté du vitrage.

De tels vitrages sont généralement obtenus en appliquant une première couche d'email, de couleur différente du noir, directement sur le substrat en
20 verre, sous la forme des motifs désirés, puis en déposant des pigments noirs sur l'ensemble des motifs et enfin en portant le substrat à une température permettant de cuire l'email. Pendant la phase de cuisson de l'email, la fritte de verre se ramollit et s'accroche au verre du substrat en retenant les pigments noirs. Après la cuisson, les pigments déposés en dehors des motifs, non fixés
25 par l'email, sont éliminés par un traitement approprié, par exemple par aspiration sous vide ou application d'un jet d'air ou d'eau.

Le procédé précité est décrit dans US 2006/0150680 sous la dénomination « top print pattern » ainsi que d'autres modes de réalisation dans
30 lesquels l'encre céramique (notamment les pigments noirs) qui ne contient pas de fritte de verre est appliquée sur le substrat en verre soit à la surface d'une ou plusieurs couches (« top print pattern »), soit entre d'autres couches « intermediate print pattern »).

Le procédé « top print pattern » n'est cependant pas totalement satisfaisant. On constate que les couleurs manquent de vivacité, notamment la

migration des pigments noirs dans une couche de couleur claire telle que le blanc fait que le blanc est perçu comme étant légèrement gris. De plus, l'utilisation d'une fritte de verre à fusibilité faible, nécessaire pour éviter une pénétration trop importante des pigments noirs dans la couche claire, impose
5 une cuisson à des températures relativement élevées.

La présente invention a pour but de proposer un perfectionnement au procédé de fabrication d'un panneau en verre à vision à sens unique comportant un ou plusieurs motifs discrets en émail, composés de plusieurs couches en exacte coïncidence, procédé selon lequel :

10 a) on dépose au moins une couche d'une composition renfermant au moins un pigment minéral sur tout ou partie de la surface du panneau, ladite composition étant exempte de fritte de verre,

b) on dépose par sérigraphie au moins une couche d'une composition d'émail renfermant au moins une fritte de verre et au moins un pigment minéral
15 de couleur différente de celui de l'étape a) sous la forme du ou des motifs désirés,

c) on chauffe le panneau revêtu desdites couches à une température suffisante pour cuire l'émail, et

d) on élimine les pigments non fixés par l'émail situés en dehors du ou
20 des motifs,

caractérisé en ce que les particules de pigment(s) et les particules de(s) fritte(s) de verre ont une dimension similaire, notamment une distribution granulométrique telle que 50 % des particules ont une taille inférieure à 7 μm , préférentiellement inférieure à 5 μm et **en ce que** l'épaisseur de la couche de
25 composition d'émail déposée à l'étape b) est supérieure à l'épaisseur de la couche de pigments déposée à l'étape a), l'épaisseur de la couche d'émail déposée à l'étape b) étant comprise entre 20 et 100 μm et l'épaisseur de la couche de pigments déposée à l'étape a) étant comprise entre 4 et 15 μm .

Les épaisseurs de la couche d'émail déposée à l'étape b) et de la
30 couche de pigments déposée à l'étape a) sont mesurées sur les couches humides, c'est-à-dire avant cuisson ou chauffage.

Le dépôt de la couche de pigments à l'étape a) peut se faire par tout moyen connu de l'homme du métier, notamment par sérigraphie, à plat ou rotative.

Le pigment minéral est choisi de préférence parmi les pigments qui permettent de conférer une couleur noire après l'étape c). A titre d'exemples, on peut citer les pigments à base de chrome, de fer, de manganèse, de cuivre et/ou de cobalt, notamment sous forme d'oxydes ou de sulfures. Bien que les pigments à base de chrome permettent d'avoir une couleur noire intense, ils ne sont pas préférés du fait des problèmes liés à leur toxicité potentielle et à leur recyclage. Ainsi, de façon préférée, le pigment minéral est exempt de chrome.

Avantageusement, le pigment minéral noir présente une clarté L^* telle que définie dans le modèle de représentation chromatique CIE Lab (1931) qui est inférieure ou égale à 15, de préférence inférieure ou égale à 10, mesurée sur le panneau de verre final.

Lorsque le dépôt est effectué par sérigraphie, le pigment est en général mélangé avec un médium organique qui permet d'ajuster la viscosité afin que le passage du mélange au travers des mailles de l'écran de sérigraphie puisse se faire correctement. La viscosité du mélange varie généralement de 80 à 120 Poises, de préférence de l'ordre de 100 Poises.

Le médium organique a aussi pour fonction d'assurer une fixation temporaire des pigments jusqu'à l'application de la couche suivante de composition d'émail.

Le médium organique doit pouvoir être éliminé dès le début de l'étape c) de cuisson de l'émail afin d'éviter l'apparition de pores et de craquelures dans l'émail final. Il s'agit en général d'un solvant organique, de préférence à base d'un mélange d'alcools « lourds » ou terpéniques (« huile de pin »), éventuellement associé à une ou plusieurs résines qui renforcent la fixation temporaire du pigment à la surface du panneau.

De façon préférée, l'épaisseur de la couche de pigments déposée sur le panneau en verre est au plus égale à 10 μm et de préférence varie de 6 à 10 μm . Cette épaisseur correspond à celle de la couche humide, c'est-à-dire avant chauffage ou cuisson.

Le dépôt de la composition d'émail conforme à l'invention est effectué par sérigraphie.

La sérigraphie est une technique d'impression bien connue qui utilise un écran de sérigraphie constitué d'un tissu sur lequel le(s) motif(s) à imprimer sont(sont) reproduit(s) et un racle permettant d'appliquer une force de

cisaillement suffisante pour faire passer la composition d'émail au travers des mailles de l'écran par les ouvertures correspondant au(x) motif(s) à imprimer et la déposer sur un support.

L'écran de sérigraphie doit présenter une ouverture de maille compatible avec la taille des particules contenues dans la composition d'émail. Les fils constituant ledit écran peuvent être des fils en acier ou en une matière polymérique, par exemple en polyester. Le nombre de fils par centimètre varie en général de 120 à 180 et de préférence est de l'ordre de 150. De préférence, le diamètre des fils varie de 25 à 35 μm .

La composition d'émail à sérigraphier est obtenue en mélangeant la fritte de verre et le pigment minéral avec un médium organique tel que défini précédemment.

Par « fritte de verre », on entend une composition vitrifiable sous la forme de poudre et à base d'oxydes. Conformément à l'invention, la fritte de verre se présente sous la forme de particules ayant une dimension comparable à celle des particules de pigments mis en œuvre à l'étape a) et à l'étape b). Grâce à la faible dimension de ses particules combinée à une température de ramollissement également faible, la fritte de verre peut migrer aisément vers la surface du panneau en englobant les pigments qui se trouvent ainsi liés solidement et durablement au verre.

La fritte de verre conforme à l'invention est exempte d'oxyde de plomb PbO pour des raisons liées à la préservation de l'environnement.

De préférence, la fritte de verre est un borosilicate à base d'oxyde de bismuth Bi_2O_3 et/ou d'oxyde de zinc ZnO.

Par exemple, la fritte de verre à base de Bi_2O_3 contient 35 à 75 % en poids de SiO_2 et 20 à 40 % en poids de Bi_2O_3 et avantageusement 25 à 30 %.

Une telle fritte de verre présente une température de ramollissement qui varie de 550 à 580°C, de préférence est égale à 568°C.

Par exemple, la fritte de verre à base de ZnO contient 35 à 75 % en poids de SiO_2 et 4 à 10 % en poids de ZnO.

Une telle fritte de verre présente une température de ramollissement inférieure à 600°C, qui varie de 560 à 590°C, de préférence est égale à 577°C.

Comme déjà indiqué, le pigment minéral possède une couleur différente du pigment utilisé à l'étape a) et confère préférentiellement une couleur différente du noir.

De préférence, le pigment est choisi de telle sorte qu'il présente une coloration blanche après l'étape c). Ce pigment est notamment l'oxyde de titane TiO_2 .

Avantageusement, le pigment minéral blanc présente une clarté L^* telle que définie dans le modèle de représentation chromatique CIE Lab (1931) qui varie de 65 à 85, mesurée sur le panneau de verre final.

Le pigment peut être d'une couleur différente que le blanc, et est par exemple à base de Cr_2O_3 (coloration verte), de Co_3O_4 (coloration bleue) ou de Fe_2O_3 (coloration orange).

La proportion de pigments dans la composition de fritte de verre varie de 5 à 25 % en poids, de préférence 10 à 20 %.

La viscosité du mélange comprenant la fritte de verre, le pigment minéral et le médium organique varie généralement de 100 à 300 Poises, de préférence 180 à 200 Poises.

De façon préférée, l'épaisseur de la couche d'émail déposée sur la couche de pigments varie de 30 à 80 μm , de préférence 40 à 80 μm . Cette épaisseur correspond à celle de la couche d'émail humide, c'est-à-dire avant chauffage ou cuisson.

Dans l'étape c), le panneau de verre est traité à une température dite « de cuisson » qui permet à la fritte de verre de fondre pour former une couche de verre qui fixe les particules de pigments à la surface du panneau. Dans le domaine des émaux, la température de cuisson est la température minimale à laquelle on observe un frittage « suffisant » de la composition d'émail, ce frittage suffisant se traduisant notamment par un accrochage important au verre du panneau. L'homme du métier sait mesurer cette température de cuisson, par exemple en passant à la surface de l'émail (après que celui-ci a été porté à la température de traitement, puis refroidi) un stylo comportant une pointe métallique reliée à un ressort qui délivre une force de 20 Newtons et en notant la température de traitement la plus basse pour laquelle l'émail ne peut pas être décroché du verre.

La température de cuisson doit être suffisamment élevée pour cuire la fritte de verre et éventuellement tremper le verre, mais pas trop importante afin que la feuille de verre ne présente pas de déformations apparentes indésirables. En général la température de cuisson varie de 620 à 700°C, de
5 préférence de 640 à 660°C.

Dans l'étape d), les pigments qui se situent en dehors des motifs sérigraphiés et qui n'ont pas été fixés par l'émail sont éliminés. Leur élimination peut être effectuée par tout moyen connu, par exemple mécanique, notamment par chiffonnage, brossage à sec ou humide, ou jet d'eau.

10 éventuellement, on peut appliquer sur la couche d'émail, avant l'étape c), une couche supplémentaire de pigments de couleur différente des pigments présents dans la première couche et la couche d'émail. Cette couche supplémentaire est généralement appliquée de telle sorte qu'elle recouvre partiellement la surface de la couche d'émail, ce qui permet d'obtenir des motifs
15 polychromes plus ou moins complexes.

Le cas échéant, après qu'une couche a été déposée et avant l'application de la couche suivante, on peut lui appliquer un traitement thermique en vue de réduire la quantité de médium organique. La température de traitement varie généralement de 70 à 150°C, et de préférence est au moins
20 égale à 140°C. Le traitement peut être réalisé selon une méthode connue de l'homme du métier, par exemple au moyen de lampes à rayonnement infrarouge.

Le panneau de verre imprimé obtenu a ceci de remarquable que les pigments dans les motifs forment des couches distinctes ; on constate
25 notamment qu'il n'y a pas eu de migration des pigments, seulement de la fritte de verre qui en fondant a lié les pigments à la surface du panneau de verre. Les motifs présentent sur leurs faces opposées des couleurs franches, non décolorées par un éventuel mélange des pigments.

Le panneau de verre imprimé obtenu par le procédé selon l'invention
30 peut être utilisé seul ; dans ce cas il est préférable que le panneau ait été préalablement traité thermiquement dans des conditions de température telles que le verre final soit au moins durci, et de préférence soit trempé, afin que ledit panneau puisse être utilisé en toute sécurité.

Le panneau de verre obtenu par le procédé selon l'invention peut être constitué de tout type de verre, par exemple un verre silico-sodo-calcique, notamment obtenu par le procédé « Float ». En règle générale, il s'agit d'une feuille de verre dont l'épaisseur peut varier dans une large mesure selon l'application visée. A titre indicatif pour un panneau destiné à entrer dans la constitution d'un vitrage pour bâtiment, cette épaisseur varie de 2 à 20 mm, de préférence 4 à 12.

De préférence, notamment pour des raisons de sécurité des personnes, le panneau de verre est associé à une ou plusieurs feuilles de verre, notamment répondant à la définition donnée précédemment, par l'intermédiaire d'une ou plusieurs feuilles d'une matière thermoplastique ayant des propriétés adhésives à chaud pour former un panneau de verre feuilleté.

A titre d'exemple de feuille de matière thermoplastique, on peut citer les feuilles de butyrate de butyral de polyvinyle (PVB), d'éthylène-acétate de vinyle (EVA), de polyuréthane et de polycarbonate.

Le nombre de feuilles de verre dans le panneau feuilleté est fonction de sa taille et de la sollicitation mécanique à laquelle il est soumis. En général le panneau feuilleté comprend au plus 6 feuilles de verre y compris le panneau de verre imprimé, et de préférence 2 à 4 feuilles de verre.

L'association du panneau imprimé et des feuilles de verre avec les feuilles de matière thermoplastique est effectuée selon les méthodes connues, notamment utilisant un autoclave.

L'invention est illustrée au moyen des exemples suivants, non limitatifs.

Dans ces exemples, on mesure :

- la distribution granulométrique des particules à l'aide d'un diffractomètre laser (Malvern Mastersizer MS2000).

- l'épaisseur moyenne des couches par balayage de la surface à tester au moyen d'un perthomètre laser (MAHR LS10).

- la clarté L^* dans les conditions de la recommandation CIE (1931) utilisant un illuminant D_{65} , un observateur à 10° , en mode SCE (composante spéculaire exclue) diffuse 8° (CM 600 Minolta).

EXEMPLE 1

Sur une face d'un panneau en verre silico-sodo-calcique, on dépose par sérigraphie une première couche d'une composition renfermant des pigments noirs (commercialisée sous la référence VV31/60/2 par la société PEMCO, et exempte de chrome) et un médium organique (commercialisé sous la référence 243 par la société PEMCO) en une quantité permettant d'obtenir une viscosité de l'ordre 90 Poises (mesurée à l'aide d'un viscosimètre Haake VT550 ; vitesse de rotation : 23,2 rpm).

Les pigments noirs présentent une distribution telle que 50 % des particules ont une taille inférieure à 4 μm et 90 % de ces particules ont une taille inférieure à 6 μm .

L'épaisseur moyenne de la couche (humide) de pigments déposée sur le verre est égale à 6 μm .

On dépose ensuite par sérigraphie une deuxième couche d'une composition d'émail renfermant une fritte de verre et des pigments de TiO_2 (commercialisée sous la référence TDF 9070 par la société FERRO) et un médium organique (commercialisé sous la référence 801022 par la société FERRO) en une quantité permettant d'obtenir une viscosité de 200 Poises (mesurée dans les conditions précitées).

La fritte de verre présente une distribution telle que 50 % des particules ont une taille inférieure à 5 μm et 90 % de ces particules ont une taille inférieure à 8 μm .

La fritte de verre a la composition suivante (en pourcentage pondéral) : 54 % de SiO_2 , 28,5 % de Bi_2O_3 , 8 % de Na_2O , 3,5 % d' Al_2O_3 et 3 % de TiO_2 , le reste étant constitué de BaO ; CaO , K_2O , P_2O_5 , SrO et ZnO .

L'écran de sérigraphie est constitué d'un tissu de fils de polyester de 27 μm de diamètre comprenant 150 fils/cm qui permet de former une pluralité de motifs circulaires de 2 mm de diamètre répartis de telle sorte que le taux de recouvrement soit égal à 55 %.

L'épaisseur moyenne de la couche d'émail (humide) déposée sur le verre est égale à 50 μm .

Après le dépôt de chaque couche, le panneau de verre est introduit dans un dispositif de séchage équipé de lampes infrarouges opérant à une température de l'ordre de 145 à 155°C afin d'éliminer le médium organique et

de consolider les couches. L'épaisseur moyenne de la couche de pigments et de la couche d'émail est respectivement égale à 1 μm et 30 μm .

Le panneau est ensuite chauffé à une température de 655°C dans un four afin que la fritte de verre fonde et forme l'émail qui enchâsse les particules de pigments. Après cuisson, les épaisseurs moyennes de la couche de pigments et de la couche d'émail sont respectivement égales à environ 1 μm et 23,5 μm .

Les pigments non fixés sont éliminés par brossage et lavage à l'eau.

Sur le panneau obtenu, on mesure la clarté au niveau des motifs apparaissant en noir (au travers du verre) et des motifs blancs (sur la face opposée).

La valeur de L^* est inférieure à 10 sur la face noire et supérieure à 75 sur la face blanche.

15 **EXEMPLE 2 (comparatif)**

On procède dans les conditions de l'exemple 1 modifiées en ce que l'on dépose en premier lieu une couche de la composition d'émail par sérigraphie à l'aide de l'écran portant les motifs, puis on dépose par sérigraphie à l'aide du même écran une couche de la composition de pigments noirs. Les couches sont déposées de telle sorte qu'elles se trouvent superposées en exacte coïncidence.

La valeur de L^* est égale à 26 sur la face noire et égale à 55 sur la face blanche.

25 **EXEMPLE 3 (comparatif)**

On procède dans les conditions de l'exemple 1. L'épaisseur moyenne de la couche (humide) de pigments déposée sur le verre est égale à 20 μm .

L'épaisseur moyenne de la couche d'émail (humide) déposée sur le verre est égale à 50 μm .

30 Après le dépôt de chaque couche, le panneau de verre est introduit dans un dispositif de séchage équipé de lampes infrarouges opérant à une température de l'ordre de 145 à 155°C afin d'éliminer le médium organique et de consolider les couches. Le panneau est ensuite chauffé à une température de 655°C dans un four afin que la fritte de verre fonde et forme l'émail qui

enchâsse les particules de pigments. Après cuisson, les épaisseurs moyennes de la couche de pigments et de la couche d'émail sont respectivement égales à 2,6 μm et 21 μm .

Les pigments non fixés sont éliminés par brossage et lavage à l'eau.

5 Avec cette configuration, les pigments ne sont pas fixés sur le verre et la totalité de l'impression est retirée du verre, l'adhésion est alors impossible.

EXEMPLE 4 (comparatif)

10 On procède dans les conditions de l'exemple 1. L'épaisseur moyenne de la couche (humide) de pigments déposée sur le verre est égale à 7 μm .

L'épaisseur moyenne de la couche d'émail (humide) déposée sur le verre est égale à 15 μm .

15 Après le dépôt de chaque couche, le panneau de verre est introduit dans un dispositif de séchage équipé de lampes infrarouges opérant à une température de l'ordre de 145 à 155°C afin d'éliminer le médium organique et de consolider les couches. Le panneau est ensuite chauffé à une température de 655°C dans un four afin que la fritte de verre fonde et forme l'émail qui

20 environ 0,33 μm et 6 μm .

Les pigments non fixés sont éliminés par brossage et lavage à l'eau.

Sur le panneau obtenu, on mesure la clarté au niveau des motifs apparaissant en noir (au travers du verre) et des motifs blancs (sur la face opposée).

25 La valeur de L^* est inférieure à 10 sur la face noire et entre 55 et 60 sur la face blanche. Le blanc paraît alors gris.

EXEMPLE 5

30 On procède dans les conditions de l'exemple 1. L'épaisseur moyenne de la couche (humide) de pigments déposée sur le verre est égale à 7 μm .

On dépose ensuite par sérigraphie une deuxième couche d'une composition d'émail renfermant une fritte de verre et des pigments colorés (différents du blanc) et un médium organique (commercialisé sous la référence 801022 par la société FERRO)

L'épaisseur moyenne de la couche d'émail coloré (humide) déposée sur le verre est égale à 47 μm .

Après le dépôt de chaque couche, le panneau de verre est introduit dans un dispositif de séchage équipé de lampes infrarouges opérant à une température de l'ordre de 145 à 155°C afin d'éliminer le médium organique et de consolider les couches. Le panneau est ensuite chauffé à une température de 655°C dans un four afin que la fritte de verre fonde et forme l'émail qui enchâsse les particules de pigments. Après cuisson, les épaisseurs moyennes de la couche de pigments et de la couche d'émail sont respectivement égales à environ 1 μm et 23,5 μm .

Les pigments non fixés sont éliminés par brossage et lavage à l'eau.

Sur le panneau obtenu, on mesure la clarté au niveau des motifs apparaissant en noir (au travers du verre).

La valeur de L^* est inférieure à 10.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un panneau en verre à vision à sens unique comportant un ou plusieurs motifs discrets en émail, composés de plusieurs couches en exacte coïncidence, procédé dans lequel :

a) on dépose au moins une couche d'une composition renfermant au moins un pigment minéral sur tout ou partie de la surface du panneau, ladite composition étant exempte de fritte de verre, puis

b) on dépose par sérigraphie au moins une couche d'une composition d'émail renfermant au moins une fritte de verre et au moins un pigment minéral de couleur différente de celui de l'étape a) sous la forme du ou des motifs désirés, puis

c) on chauffe le panneau revêtu desdites couches à une température suffisante pour cuire l'émail, et

d) on élimine les pigments non fixés par l'émail situés en dehors du ou des motifs,

caractérisé en ce que les particules de pigment(s) et les particules de(s) fritte(s) de verre ont une dimension similaire, notamment une distribution granulométrique telle que 50 % des particules ont une taille inférieure à 7 μm , préférentiellement inférieure à 5 μm et **en ce que** l'épaisseur de la couche de composition d'émail déposée à l'étape b) est supérieure à l'épaisseur de la couche de pigments déposée à l'étape a), l'épaisseur de la couche d'émail déposée à l'étape b) étant comprise entre 20 et 100 μm et l'épaisseur de la couche de pigments déposée à l'étape a) étant comprise entre 4 et 15 μm .

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'épaisseur de la couche de pigments, avant chauffage, est au plus égale à 10 μm et de préférence varie de 6 à 10 μm .

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'épaisseur de la couche d'émail déposée sur la couche de pigments, avant chauffage, varie de 30 à 80 μm , de préférence de 40 à 80 μm .

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le pigment minéral de l'étape a) est choisi parmi les pigments qui permettent de conférer une couleur noire après l'étape c).

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le pigment est à base de chrome, de fer, de manganèse, de cuivre et/ou de cobalt, de préférence sous forme d'oxydes ou de sulfures.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la fritte de verre est exempte d'oxyde de plomb PbO.

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** la fritte de verre est un borosilicate à base d'oxyde de bismuth Bi_2O_3 et/ou d'oxyde de zinc ZnO.

8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la fritte de verre contient 35 à 75 % en poids de SiO_2 et 20 à 40 % en poids de Bi_2O_3 , avantageusement 25 à 30 %, ou 4 à 10 % en poids de ZnO.

9. Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8, **caractérisé en ce que** la fritte de verre renfermant du Bi_2O_3 présente une température de ramollissement qui varie de 550 à 580°C, de préférence est égale à 568°C, et la fritte renfermant du ZnO présente une température de ramollissement inférieure à 600°C.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le pigment minéral de l'émail de l'étape b) possède une couleur différente du pigment utilisé à l'étape a) et confère préférentiellement une couleur différente du noir.

11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le pigment de l'étape b) est choisi parmi les pigments qui permettent de conférer une couleur blanche après l'étape c) et est préférentiellement à base de TiO_2 .

12. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le pigment utilisé dans l'étape b) est d'une couleur différente que le blanc, et est par exemple à base de Cr_2O_3 , de Co_3O_4 , ou de Fe_2O_3 .

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** la proportion de pigments dans la composition de fritte de verre de l'étape b) varie de 5 à 25 % en poids, de préférence 10 à 20 %.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/051355

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C03C17/00 C03C17/34 B41M1/12 B41M1/34 B44C1/00
 B44C3/02 C03C8/14
 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 B41M B44C B44F

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.
A	WO 2004/030935 A2 (CONTRA VISION LTD [GB]; HILL GEORGE ROLAND [GB]; QUINN HOWARD [GB]) 15 April 2004 (2004-04-15) the whole document	1-13
A	US 4 321 778 A (WHITEHEAD MERILL) 30 March 1982 (1982-03-30) abstract figures 1-3 claims 1-15	1-13
A	DE 10 2007 008443 A1 (XENNIA TECHNOLOGY LTD [GB]) 21 August 2008 (2008-08-21) abstract claims 1-51	1-13
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 19 September 2012	Date of mailing of the international search report 27/09/2012
--	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/051355

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/064079 A1 (VITRO CRISTALGLASS S L [ES]; GARDEA DE LA FUENTE BALDOMERO [ES]) 22 June 2006 (2006-06-22) abstract claims 1-15 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/051355

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004030935 A2	15-04-2004	AU 2003267659 A1	23-04-2004
		CA 2500406 A1	15-04-2004
		EP 1549498 A2	06-07-2005
		JP 2006504606 A	09-02-2006
		US 2006150680 A1	13-07-2006
		WO 2004030935 A2	15-04-2004
		ZA 200502661 A	28-06-2006

US 4321778 A	30-03-1982	NONE	

DE 102007008443 A1	21-08-2008	CN 101652338 A	17-02-2010
		DE 102007008443 A1	21-08-2008
		EP 2134666 A2	23-12-2009
		JP 2010519154 A	03-06-2010
		US 2010098952 A1	22-04-2010
		WO 2008101539 A2	28-08-2008

WO 2006064079 A1	22-06-2006	ES 2255852 A1	01-07-2006
		WO 2006064079 A1	22-06-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051355

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C03C17/00 C03C17/34 B41M1/12 B41M1/34 B44C1/00 B44C3/02 C03C8/14 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 B41M B44C B44F Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
A	WO 2004/030935 A2 (CONTRA VISION LTD [GB]; HILL GEORGE ROLAND [GB]; QUINN HOWARD [GB]) 15 avril 2004 (2004-04-15) le document en entier -----	1-13		
A	US 4 321 778 A (WHITEHEAD MERILL) 30 mars 1982 (1982-03-30) abrégé figures 1-3 revendications 1-15 -----	1-13		
A	DE 10 2007 008443 A1 (XENNIA TECHNOLOGY LTD [GB]) 21 août 2008 (2008-08-21) abrégé revendications 1-51 -----	1-13		
	-/--			
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> 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 19 septembre 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 27/09/2012		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Mertins, Frédéric		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051355

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>WO 2006/064079 A1 (VITRO CRISTALGLASS S L [ES]; GARDEA DE LA FUENTE BALDOMERO [ES]) 22 juin 2006 (2006-06-22) abrégé revendications 1-15 -----</p>	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051355

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2004030935 A2	15-04-2004	AU 2003267659 A1	23-04-2004
		CA 2500406 A1	15-04-2004
		EP 1549498 A2	06-07-2005
		JP 2006504606 A	09-02-2006
		US 2006150680 A1	13-07-2006
		WO 2004030935 A2	15-04-2004
		ZA 200502661 A	28-06-2006

US 4321778 A	30-03-1982	AUCUN	

DE 102007008443 A1	21-08-2008	CN 101652338 A	17-02-2010
		DE 102007008443 A1	21-08-2008
		EP 2134666 A2	23-12-2009
		JP 2010519154 A	03-06-2010
		US 2010098952 A1	22-04-2010
		WO 2008101539 A2	28-08-2008

WO 2006064079 A1	22-06-2006	ES 2255852 A1	01-07-2006
		WO 2006064079 A1	22-06-2006
