(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
02 janvier 2025 (02.01.2025)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2025/003334 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C03C 17/36 (2006.01) *B32B 17/10* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2024/068143

(22) Date de dépôt international :
27 juin 2024 (27.06.2024)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2306954 30 juin 2023 (30.06.2023) FR

(71) Déposant : **SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE** [FR/FR] ; Tour Saint-Gobain, 12 Place de l'Iris, 92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs : **MEY, Damien Philippe** ; Tour Saint-Gobain, 12 Place de l'Iris, 92400 Courbevoie (FR). **LALLEMENT, Marion** ; Tour Saint-Gobain, 12 Place de l'Iris, 92400 Courbevoie (FR). **YEH, Liya** ; Glasstrasse 1, 52134 Herzogenrath (DE). **PENGEL, Stéfanie** ; Glasstrasse 1, 52134 Herzogenrath (DE). **MOGENSEN, Paul** ; Tour Saint-Gobain, 12 Place de l'Iris, 92400 Courbevoie (FR).

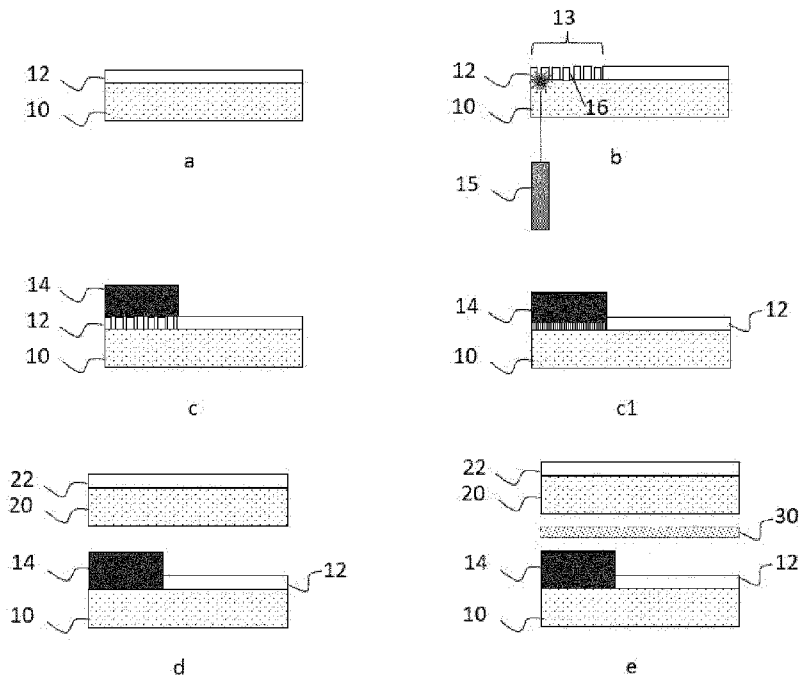
(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE** ; Département de Propriété Industrielle, 41 Quai Lucien Lefranc, B.P. 135, 93303 Aubervilliers (FR).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,

(54) **Title:** METHOD FOR OBTAINING CURVED GLAZING PROVIDED WITH A STACK OF THIN LAYERS AND AN ENAMEL LAYER, COMPRISING A STEP OF PARTIAL ABLATION OF THE STACK

(54) **Titre :** PROCÉDÉ D'OBTENTION D'UN VITRAGE BOMBÉ MUNI D'UN EMPILEMENT DE COUCHES MINCES ET D'UNE COUCHE D'ÉMAIL, COMPORTANT UNE ÉTAPE D'ABLATION PARTIELLE DE L'EMPILEMENT

[Fig. 1]



(57) **Abstract:** The subject of the invention is a method for obtaining curved glazing comprising (a.) providing a first glass sheet (10), coated on at least part of one of its faces with a stack of thin layers (12), (b.) a step of ablating said stack of thin layers (12) in a zone (13) called enameling zone, so as to perform partial ablation of said stack of thin layers (12) in said enameling zone (13), thereby creating a plurality of ablated zones (16) distributed in said enameling zone, (c.) a step of depositing, in the enameling zone, an enamel layer (14) on the surface of the stack of thin layers (12), then (d.) a step of bending the first glass sheet (10), the stack of thin layers (12) located

[Suite sur la page suivante]

WO 2025/003334 A1

KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))*

— *en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.*

under the enamel layer (14) being totally dissolved by said enamel layer (14) at least at the end of this step.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un procédé d'obtention d'un vitrage bombé comprenant (a.) la fourniture d'une première feuille de verre (10), revêtue sur au moins une partie d'une de ses faces d'un empilement de couches minces (12), (b.) une étape d'ablation dudit empilement de couches minces (12) dans une zone (13) dite zone d'émaillage, de manière à réaliser une ablation partielle dudit empilement de couches minces (12) dans ladite zone d'émaillage (13) en créant une pluralité de zones ablatées (16) réparties dans ladite zone d'émaillage, (c.) une étape de dépôt, dans la zone d'émaillage, d'une couche d'émail (14) sur la surface de l'empilement de couches minces (12), puis (d.) une étape de bombage de la première feuille de verre (10), l'empilement de couches minces (12) situé sous la couche d'émail (14) étant totalement dissout par ladite couche d'émail (14) au moins à l'issue de cette étape.

Description

Titre de l'invention : Procédé d'obtention d'un vitrage bombé muni d'un empilement de couches minces et d'une couche d'émail, comportant une étape d'ablation partielle de l'empilement

[0001] L'invention se rapporte au domaine des vitrages bombés pour véhicules automobiles, par exemple pour toits ou pare-brise, comprenant une feuille de verre revêtue d'un empilement de couches minces et d'une couche d'émail.

[0002] Les vitrages sont par exemple des 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] Ces vitrages comprennent souvent des revêtements de divers types, destinés à conférer différentes propriétés.

[0004] Des couches d'émail, généralement noir et opaque, sont souvent déposées sur une partie du vitrage, habituellement 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 sur la baie de carrosserie. Des zones émaillées dissimulent également les zones de fixation du rétroviseur intérieur et de différents connecteurs et capteurs.

[0005] Dans un vitrage feuilleté, ces couches d'émail sont généralement disposées en face 2, les faces étant traditionnellement numérotées à partir de la face destinée à être positionnée à l'extérieur du véhicule. La face 2 est donc une face en contact avec l'intercalaire de feuilletage. L'aspect esthétique de la couche d'émail vue depuis l'extérieur du véhicule revêt une importance particulière pour les constructeurs automobiles. L'émail est généralement obtenu par cuisson au-dessus de 500°C d'une composition comprenant une fritte de verre et des pigments. Une fritte de verre se compose de fines particules d'un verre à bas point de fusion, qui sous l'effet d'un traitement thermique de cuisson se ramollit et adhère à la feuille de verre. On forme ainsi une couche minérale, généralement opaque, à forte résistance chimique et mécanique, adhérant parfaitement au verre en maintenant les particules de pigment. L'étape de cuisson est généralement réalisée simultanément avec le bombage de la feuille de verre.

[0006] Des revêtements, généralement sous forme d'empilements de couches minces, peuvent aussi être présents, par exemple sur une des feuilles de verre du vitrage feuilleté. Il peut notamment s'agir de couches électroconductrices, lesquelles peuvent

apporter deux types de fonctionnalités. Elles peuvent d'une part, lorsque des amenées de courant sont prévues, dissiper de la chaleur par effet Joule. Il s'agit alors de couches chauffantes, utiles par exemple pour le dégivrage ou le désembuage. Ces couches présentent d'autre part, de par leur réflexion du rayonnement infrarouge, des propriétés de contrôle solaire ou de faible émissivité. Les couches sont alors appréciées pour l'amélioration du confort thermique ou pour les économies d'énergie qu'elles apportent, en diminuant la consommation destinée au chauffage ou à la climatisation. Dans le cas d'un vitrage feuilleté, ces empilements de couches sont généralement disposés en face 3, donc également en contact avec l'intercalaire de feuilletage.

[0007] Il peut toutefois être intéressant, dans certains cas qui seront détaillés par la suite, de disposer la couche d'émail et l'empilement de couches minces sur la même feuille de verre, et donc sur la même face de la feuille de verre en question. Dans le cas d'un vitrage feuilleté, les revêtements seront protégés à l'intérieur du vitrage feuilleté.

[0008] Il a toutefois été observé que lorsqu'une feuille de verre revêtue d'un empilement de couches minces devait être pourvue d'une couche d'émail, des interactions indésirables pouvaient se produire lors du bombage entre l'empilement et l'émail, conduisant notamment à une dégradation de l'aspect esthétique de l'émail. Il a notamment été observé, en particulier lorsque l'empilement contenait au moins une couche de nitrure et que l'émail contenait du bismuth, que des bulles se créaient au sein de l'émail, près de l'interface entre ce dernier et l'empilement, modifiant son aspect optique (en particulier la couleur côté verre, c'est-à-dire du côté opposé à l'émail) et réduisant sa résistance chimique, en particulier aux acides. S'agissant de l'aspect optique, il est difficile d'atteindre les teintes noires souvent désirées.

[0009] Plusieurs solutions ont été proposées à ce problème.

[0010] Il est possible de retirer au préalable la totalité de l'empilement de couches minces aux endroits où la couche d'émail doit être déposée, par exemple au moyen d'abrasifs, afin que l'émail soit déposé au contact direct de la feuille de verre et d'éviter tous problèmes d'adhésion entre la couche d'émail et l'empilement de couches minces. L'abrasion mécanique génère toutefois des rayures visibles, y compris au niveau de la couche d'émail.

[0011] La demande WO2014/133929 et avant elle la demande WO0029346 ont proposé d'utiliser pour l'émail des frittes de verre spéciales capables lors de la cuisson ou d'une pré-cuisson de dissoudre l'empilement de couches minces pour se fixer directement au verre. Il s'avère toutefois que les températures nécessaires à cette dissolution sont souvent élevées, ce qui peut conduire à créer des distorsions optiques de la feuille de verre.

[0012] L'invention a pour but d'obvier à ces inconvénients en proposant un procédé permettant d'atteindre de bonnes propriétés optiques, mécaniques et chimiques à des

températures de cuisson plus basses.

[0013] A cet effet, l'invention a pour objet un procédé d'obtention d'un vitrage bombé, notamment pour pare-brise ou toit de véhicule automobile, comprenant les étapes successives suivantes :

a. la fourniture d'une première feuille de verre, revêtue sur au moins une partie d'une de ses faces d'un empilement de couches minces,

b. une étape d'ablation dudit empilement de couches minces dans une zone dite zone d'émaillage, de manière à réaliser une ablation partielle dudit empilement de couches minces dans ladite zone d'émaillage en créant une pluralité de zones ablatées réparties dans ladite zone d'émaillage,

c. une étape de dépôt, dans la zone d'émaillage, d'une couche d'émail sur la surface de l'empilement de couches minces,

d. une étape de bombage de la première feuille de verre, l'empilement de couches minces situé sous la couche d'émail étant totalement dissout par ladite couche d'émail au moins à l'issue de cette étape.

[0014] La présente description a aussi pour objet un vitrage bombé, notamment pour pare-brise ou toit de véhicule automobile, obtenu (ou susceptible d'être obtenu) par ce procédé. Ce vitrage comprend une première feuille de verre revêtue sur au moins une partie d'une de ses faces d'un empilement de couches minces, ladite première feuille de verre étant revêtue sur une partie de sa surface d'une couche d'émail, ladite première feuille de verre étant de préférence feuilletée avec une feuille de verre supplémentaire au moyen d'un intercalaire de feuilletage et ladite couche d'émail étant tournée vers ledit intercalaire de feuilletage.

[0015] Les inventeurs et inventrices ont pu mettre en évidence que l'ablation laser partielle permettait, dans la zone destinée à être ultérieurement émaillée, de faciliter la dissolution de l'empilement de couches minces par l'émail à plus basse température.

[0016] Dans le présent texte, l'empilement de couches minces et la couche d'émail sont qualifiés collectivement « les revêtements ».

[0017] Etape a)

[0018] La première feuille de verre peut être plane ou bombée. La première feuille de verre est généralement plane au moment du dépôt de l'empilement de couches minces puis de la couche d'émail, et est ensuite bombée lors de l'étape c. La première feuille de verre est donc bombée dans le vitrage bombé final.

[0019] Le verre de la première feuille de verre est typiquement un verre silico-sodo-calcique, mais d'autres verres, par exemple des borosilicates ou des aluminosilicates peuvent également être employés. La première feuille de verre est de préférence obtenue par flottage, c'est-à-dire par un procédé consistant à déverser du verre fondu sur un bain d'étain en fusion.

[0020] La première 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 première feuille de verre comprend avantageusement de l'oxyde de fer, en une teneur pondérale allant de 0,5 à 2%. Elle peut également comprendre d'autres agents colorants, tels que par exemple l'oxyde de cobalt, l'oxyde de chrome, l'oxyde de nickel, l'oxyde d'erbium, ou encore le sélénium.

[0021] La première feuille de verre présente de préférence une épaisseur comprise dans un domaine allant de 0,7 à 19 mm, notamment de 1 à 10 mm, particulièrement de 2 à 6 mm, voire de 2 à 4 mm.

[0022] Les dimensions latérales de la première feuille de verre (et le cas échéant de la feuille de verre supplémentaire dont il sera question dans la suite du texte) sont à adapter en fonction de celles du vitrage (éventuellement feuilleté) auquel elle est destinée à être intégrée. La première feuille de verre (et/ou la feuille de verre supplémentaire) présente de préférence une surface d'au moins 1 m^2.

[0023] La première feuille de verre est de préférence revêtue de l'empilement de couches minces sur au moins 70%, notamment sur au moins 90%, voire sur la totalité de la surface de la face de la feuille de verre. Certaines zones peuvent ne pas être revêtues afin notamment de ménager des fenêtres de communication laissant passer les ondes.

[0024] L'empilement est de préférence revêtu par la couche d'émail sur 2 à 25%, notamment 3 à 20%, voire 5 à 15% de sa surface. La couche d'émail comprend de préférence une bande périphérique, c'est-à-dire une bande refermée sur elle-même qui, de chaque point de la périphérie de la première feuille de verre, s'étend vers l'intérieur de la première feuille de verre sur une certaine largeur, généralement variable, typiquement comprise entre 1 et 20 cm selon les zones du vitrage final.

[0025] L'empilement de couches minces est de préférence au contact de la feuille de verre. Lors de son dépôt, la couche d'émail est de préférence au contact de l'empilement de couches minces.

[0026] Par « contact », on entend dans le présent texte un contact physique. Par l'expression « à base de » on entend de préférence le fait que la couche en question comprend au moins 50% en poids du matériau considéré, notamment 60%, voire 70% et même 80% ou 90%. La couche peut même essentiellement consister ou consister en ce matériau. Par « essentiellement consister », il faut comprendre que la couche peut comprendre des impuretés sans influence sur ses propriétés. Les termes « oxyde » ou « nitrure » ne signifient pas nécessairement que les oxydes ou nitrures sont stœchiométriques. Ils peuvent en effet être sous-stœchiométriques, sur-stœchiométriques ou stœchiométriques.

[0027] L'empilement comprend de préférence au moins une couche à base d'un nitrure. Le nitrure est notamment un nitrure d'au moins un élément choisi parmi l'aluminium, le

silicium, le zirconium, le titane. Elle peut comprendre un nitrure d'au moins deux ou trois de ces éléments, par exemple un nitrure de silicium et de zirconium, ou un nitrure de silicium et d'aluminium. De façon préférée, la couche à base d'un nitrure est une couche à base de nitrure de silicium, plus particulièrement une couche consistant essentiellement en un nitrure de silicium. Lorsque la couche de nitrure de silicium est déposée par pulvérisation cathodique elle contient généralement de l'aluminium, car il est d'usage de doper les cibles de silicium par de l'aluminium afin d'accélérer les vitesses de dépôt.

[0028] La couche à base d'un nitrure présente de préférence une épaisseur physique comprise dans un domaine allant de 2 à 100 nm, notamment de 5 à 80 nm.

[0029] Les couches à base de nitrure sont couramment employées dans nombre d'empilements de couches minces car elles possèdent des propriétés de blocage avantageuses, en ce sens qu'elles évitent l'oxydation d'autres couches présentes dans l'empilement, notamment des couches fonctionnelles qui seront décrites ci-après.

[0030] L'empilement comprend de préférence au moins une couche fonctionnelle, notamment une couche fonctionnelle électro-conductrice. La couche fonctionnelle est de préférence comprise entre deux couches minces diélectriques, dont une au moins est une couche à base de nitrure. D'autres couches diélectriques possibles sont par exemple des couches d'oxydes ou d'oxynitrures.

[0031] Au moins une couche fonctionnelle électro-conductrice est avantageusement choisie parmi :

- les couches métalliques, notamment en argent ou en niobium, voire en or, et
- les couches d'un oxyde transparent conducteur, notamment choisi parmi l'oxyde d'indium et d'étain, les oxydes d'étain dopés (par exemple au fluor ou à l'antimoine) et les oxydes de zinc dopés (par exemple à l'aluminium ou au gallium).

[0032] Ces couches sont particulièrement appréciées pour leur faible émissivité, qui confère aux vitrages d'excellentes propriétés d'isolation thermique. Dans les vitrages équipant les véhicules terrestres, notamment automobiles, ferroviaires, ou encore les véhicules aériens ou maritimes, les vitrages bas-émissifs permettent par temps chaud de réfléchir vers l'extérieur une partie du rayonnement solaire, et donc de limiter l'échauffement de l'habitacle desdits véhicules, et le cas échéant de réduire les dépenses de climatisation. A l'inverse, par temps froid, ces vitrages permettent de conserver la chaleur au sein de l'habitacle, et par conséquent de réduire l'effort énergétique de chauffage. Il en est de même dans le cas des vitrages équipant les bâtiments.

[0033] Selon un mode de réalisation préféré, l'empilement de couches minces comprend au moins une couche d'argent, notamment une, deux ou trois, voire quatre couches d'argent. L'épaisseur physique de la couche d'argent ou le cas échéant la somme des épaisseurs des couches d'argent est de préférence comprise entre 2 et 50 nm,

notamment entre 3 et 40 nm.

[0034] Selon un autre mode de réalisation préféré, l'empilement de couches minces comprend au moins une couche d'oxyde d'indium et d'étain. Son épaisseur physique est de préférence comprise entre 30 et 200 nm, notamment entre 40 et 150 nm.

[0035] Afin de protéger la ou chaque couche mince électroconductrice (qu'elle soit métallique ou à base d'oxyde transparent conducteur) durant l'étape de bombage, chacune de ces couches est de préférence encadrée par au moins deux couches diélectriques. Les couches diélectriques sont de préférence à base d'oxyde, de nitrure et/ou d'oxynitrure d'au moins un élément choisi parmi le silicium, l'aluminium, le titane, le zinc, le zirconium et l'étain.

[0036] Au moins une partie de l'empilement de couches minces peut être déposée par diverses techniques connues, par exemple par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), ou par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique (procédé magnétron).

[0037] L'empilement de couches minces est de préférence déposé par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique. Dans ce procédé, un plasma est créé sous un vide poussé au voisinage d'une cible comprenant les éléments chimiques à déposer. Les espèces actives du plasma, en bombardant la cible, arrachent lesdits éléments, qui se déposent sur la feuille de verre en formant la couche mince désirée. Ce procédé est dit « réactif » lorsque la couche est constituée d'un matériau résultant d'une réaction chimique entre les éléments arrachés de la cible et le gaz contenu dans le plasma. L'avantage majeur de ce procédé réside dans la possibilité de déposer sur une même ligne un empilement très complexe de couches en faisant successivement défiler la feuille de verre sous différentes cibles, ce généralement dans un seul et même dispositif.

[0038] Les empilements précités possèdent des propriétés de conduction de l'électricité et de réflexion de l'infrarouge utiles pour procurer une fonction de chauffage (dégivrage, désembuage) et/ou une fonction d'isolation thermique.

[0039] Lorsque l'empilement de couches minces est destiné à procurer une fonction de chauffage, des amenées de courant doivent être prévues. Il peut notamment s'agir de bandes en pâte d'argent déposées par sérigraphie sur l'empilement de couches minces, au niveau de deux bords opposés de la feuille de verre.

[0040] Etape b)

[0041] L'ablation (partielle) de l'étape b) est de préférence une ablation laser. Une ablation laser est un traitement d'ablation qui met en œuvre un traitement de l'empilement de couches minces au moyen d'un rayonnement laser. D'autres procédés possibles sont une gravure mécanique (décapage, brossage) ou chimique.

[0042] L'ablation, notamment laser, permet de réaliser une ablation partielle de

l'empilement de couches minces dans la zone d'émaillage. Par zone d'émaillage on entend la zone destinée à être émaillée lors de l'étape c). L'étape b) n'est normalement pas réalisée dans les zones qui ne sont pas destinées à être émaillées. Il peut toutefois arriver, compte tenu des contraintes industrielles, qu'il n'y ait pas une concordance exacte entre la zone où l'ablation est réalisée et la zone où l'émail est déposé.

[0043] L'ablation, notamment laser, permet généralement, dans les zones ablatées, de supprimer totalement l'empilement de couches minces et donc de retrouver la surface du verre nu.

[0044] De préférence, les zones ablatées représentent au total 5 à 60%, notamment 10 à 30%, de la surface de la zone d'émaillage. Cette fraction est calculée en divisant la somme des surfaces des zones ablatées par la surface de la zone d'émaillage. Une surface trop petite ne permet pas de réduire significativement la température de cuisson nécessaire pour dissoudre l'empilement. Une surface trop grande nécessite quant à elle un traitement inutilement long et coûteux. Les zones ablatées sont de préférence réparties de manière uniforme dans la zone à émailler.

[0045] Les zones ablatées ont de préférence au moins une dimension (et même avantageusement deux dimensions) comprise entre 5 et 500 µm, notamment entre 10 et 200 µm, voire entre 30 et 100 µm. Les zones ablatées se présentent de préférence sous la forme de points ou de lignes. Dans le cas de points, les dimensions indiquées précédemment correspondent de préférence au diamètre des points (ou à leurs plus grandes dimensions, étant entendu que les points n'ont pas nécessairement une forme parfaitement circulaire). La distance entre deux zones ablatées voisines, notamment entre deux points voisins, est de préférence comprise entre 50 et 600 µm. Une plus grande densité de zones d'ablation de petite taille permet de faciliter la dissolution ultérieure de l'empilement par l'émail. Les zones ablatées sous forme de points sont aisément réalisées à l'aide d'un faisceau laser sous forme de spot déplacé en regard de la feuille de verre. La taille du spot permet de régler les dimensions des zones ablatées.

[0046] Le laser utilisé dans l'étape b) émet de préférence un rayonnement dans une longueur d'onde comprise entre 300 et 1100 nm, notamment entre 400 et 800 nm. Ces longueurs d'onde sont moins susceptibles d'endommager le verre car ce dernier absorbe peu dans ce domaine. D'autres laser peuvent toutefois être utilisés, comme des laser UV (par exemple laser excimères) ou des laser IR. Quelle que soit la longueur d'onde, le laser peut avantageusement être un laser à état solide ou un laser à fibre.

[0047] Le laser utilisé dans l'étape b) est de préférence un laser pulsé, notamment choisi parmi les laser nanoseconde, picoseconde et femtoseconde. Les laser à impulsions ultra-courtes sont préférés car ils sont moins susceptibles d'endommager la surface du verre. Le taux de répétition est de préférence compris entre 100 et 1000 kHz, notamment entre 200 et 500 kHz. La vitesse de balayage et le taux de répétition du

laser permettent de régler la distance entre les zones ablatées. La puissance du laser est de préférence comprise entre 10 et 100 W, notamment entre 30 et 80 W.

[0048] Des lasers particulièrement appropriés sont par exemples les laser Nd :YAG ou Nd :YVO_4émettant à 1064 nm, avantageusement doublés en fréquence (émettant à 532 nm) ou encore triplés en fréquence (émettant à 355 nm), et en particulier pulsés nanoseconde ou picoseconde. Des lasers fibrés émettant à 1062 ou 1030 nm se sont également révélés appropriés.

[0049] Le rayonnement laser est de préférence émis à partir du côté opposé à la face revêtue par l'empilement de couches minces. Le faisceau laser traverse ainsi la feuille de verre avant d'atteindre l'empilement de couches minces. Dans une telle configuration, le faisceau laser permet de chauffer localement l'interface entre le verre et l'empilement, entraînant une délamination de ce dernier. Le rayonnement laser peut alternativement être émis du même côté que la face revêtue par l'empilement de couches minces. Cette alternative est toutefois moins préférée car elle est plus susceptible d'endommager le verre et conduit généralement à une moindre qualité d'ablation.

[0050] Etape c)

[0051] Dans le présent texte on qualifie de « composition d'émail » la composition liquide qui est utilisée pour déposer lors de l'étape b) une couche d'émail humide. Le terme « couche d'émail » est utilisé pour qualifier la couche à chaque étape du procédé, aussi bien la couche humide (avant une éventuelle pré-cuisson, le cas échéant avant séchage) que la couche finale (après cuisson).

[0052] Lors de l'étape c), la couche d'émail est de préférence déposée à partir d'une composition d'émail comprenant au moins un pigment et au moins une fritte de verre. La composition d'émail, comme la couche d'émail, ne comprend de préférence pas d'oxyde de plomb.

[0053] La composition d'émail comprend généralement en outre un médium organique, destiné à faciliter l'application de la composition sur le substrat ainsi que son adhésion temporaire à ce dernier, et qui est éliminé le cas échéant lors de la pré-cuisson ou de la cuisson de l'émail. Le médium comprend typiquement des solvants, des diluants, des huiles et/ou des résines.

[0054] La fritte de verre est apte à dissoudre l'empilement de couches sous-jacent. De préférence la fritte de verre est à base de borosilicate (ou de borate) de bismuth et de zinc. Afin que l'émail soit capable de dissoudre l'empilement de couches minces durant la pré-cuisson ou la cuisson, les teneurs en bismuth et/ou en bore sont de préférence plus élevées que celles des frittes de verre habituellement employées afin de la rendre plus « agressive » vis-à-vis de l'empilement de couches et de réduire sa température de transition vitreuse.

[0055] Les pigments comprennent de préférence un ou plusieurs oxydes choisis parmi les

oxydes de chrome, de cuivre, de fer, de manganèse, de cobalt et de nickel. Il peut s'agir à titre d'exemple de chromates de cuivre et/ou de fer.

[0056] Avantageusement, la composition d'émail comprend en outre des particules réfractaires ayant un diamètre d'au moins 20 µm en une proportion volumique d'au moins 0,5%, mais pas de particules ayant un diamètre supérieur à 80 µm.

[0057] On entend par « particules réfractaires » des particules dont la morphologie n'est pas significativement affectée lors du bombage. Ces particules doivent posséder une température de fusion ou de ramollissement bien supérieure aux températures subies durant le bombage, et ne doivent pas non plus être dissoutes par la fritte. Les particules réfractaires sont notamment à base d'oxydes métalliques ou de métaux. Les oxydes métalliques sont notamment des oxydes simples, tels que par exemple l'oxyde d'aluminium, de zirconium ou de titane, ou des oxydes complexes tels que des frittes de verre à haut point de fusion ou des pigments inorganiques (ces derniers étant notamment appelés « pigments colorés inorganiques complexes » ou CICP).

[0058] La présence d'une proportion suffisante de « grosses » particules réfractaires (dont la taille, aussi appelée diamètre, est d'au moins 20 µm) permet aussi d'empêcher le collage des feuilles de verre entre elles pendant le bombage, ou le collage de la feuille de verre avec les outils de bombage. De par leur taille, les grosses particules réfractaires créent lors du bombage une morphologie dans laquelle les particules forment des pics, la fritte de verre fondue ou ramollie se rassemblant dans les vallées. Cette taille de 20 µm et plus est bien supérieure à celle de la fritte de verre et des pigments classiquement utilisés.

[0059] La proportion volumique de particules réfractaires ayant une taille (ou diamètre) de 20 µm et plus est de préférence déterminée par granulométrie laser. Cette proportion est d'au moins 0,5% et de préférence d'au moins 1%, notamment d'au moins 2% et même d'au moins 3%.

[0060] De préférence, la composition d'émail contient des particules réfractaires dont le diamètre est d'au moins 30 µm, notamment d'au moins 40 µm, et même d'au moins 50 µm, dans les proportions volumiques susmentionnées.

[0061] Une autre manière de détecter aisément la présence de grosses particules, consiste à mesurer la finesse des particules à l'aide d'une jauge Hegman (ou jauge de finesse de broyage). Selon cette méthode, la finesse de la composition d'émail, mesurée à l'aide d'une jauge Hegman, est comprise entre 20 et 80 µm, notamment entre 40 et 60 µm.

[0062] De préférence, la composition d'émail ne contient pas de particules (réfractaires ou non) d'un diamètre supérieur à 80 µm afin de permettre un bon dépôt par sérigraphie. La présence de telles particules peut être déterminée par granulométrie laser ou à l'aide d'une jauge Hegman.

[0063] Plutôt que d'ajouter des particules réfractaires dans la composition d'émail, il est

possible de déposer, au moins sur la couche d'émail, des particules réfractaires à base d'oxydes, de carbures ou de métaux, dont au moins une dimension est supérieure ou égale à 30 µm. Les particules réfractaires sont par exemple à base d'oxydes choisis parmi les oxydes métalliques simples, notamment l'oxyde de l'aluminium, de titane ou de zirconium, et les oxydes complexes, notamment des silicates, des frittes de verre ou de vitrocéramique à haut point de fusion ou des pigments inorganiques. La quantité de particules ayant au moins une dimension supérieure ou égale à 30 µm est de préférence d'au moins 0,1 g/m², notamment d'au moins 0,5 g/m². Les particules réfractaires sont de préférence déposées en mélange avec des éléments absorbant le rayonnement infrarouge, notamment choisis parmi une résine, des pigments ou du noir de carbone.

[0064] Le dépôt de la couche d'émail est de préférence réalisé par sérigraphie. Pour ce faire, on dispose sur la feuille de verre un écran de sérigraphie, lequel comprend des mailles dont certaines sont obturées, puis on dépose la composition d'émail sur l'écran, puis on applique un racle afin de forcer la composition d'émail à traverser l'écran dans les zones où les mailles de l'écran ne sont pas obturées, de manière à former une couche d'émail humide. Afin d'assurer un dépôt homogène des grosses particules réfractaires, lorsque la composition d'émail en contient, l'ouverture de maille de l'écran est de préférence d'au moins 40 µm, notamment d'au moins 60 µm, voire d'au moins 70 µm. Une ouverture de maille trop faible va piéger les particules et empêcher leur dépôt homogène, tandis qu'une ouverture trop grande conduit à une épaisseur d'émail trop élevée qui risque d'affaiblir le verre mécaniquement. L'ouverture de maille est de préférence d'au plus 100 µm, notamment d'au plus 80 µm.

[0065] Alternativement, le dépôt de la couche d'émail peut être réalisé par impression numérique, par exemple par jet d'encre. Cette technique n'est toutefois pas appropriée lorsque la composition d'émail contient de grosses particules réfractaires telles que décrites précédemment.

[0066] L'épaisseur de la couche d'émail humide est de préférence comprise entre 15 et 40 µm, notamment entre 20 et 30 µm.

[0067] L'étape c) est de préférence immédiatement suivie d'une étape de séchage, destinée à éliminer au moins une partie du solvant contenu dans la composition d'émail. Un tel séchage est typiquement réalisé à une température comprise entre 120 et 180°C.

[0068] Etape d)

[0069] Le bombage peut notamment être réalisé par gravité (le verre se déformant sous son propre poids) ou par pressage, à des températures allant typiquement de 550 à 650°C.

[0070] Dans le cas d'un vitrage feuilleté, plusieurs modes de réalisation sont possibles.

[0071] Selon un premier mode de réalisation, les deux feuilles de verre (première feuille de verre et feuille de verre supplémentaire) sont bombées séparément. Il importe dans ce cas d'éviter tout collage entre la première feuille de verre et les outils de bombage.

[0072] Selon un deuxième mode de réalisation, la première feuille de verre et la feuille de verre supplémentaire sont bombées ensemble, la couche d'émail étant tournée vers ladite feuille de verre supplémentaire. Il importe dans ce cas d'éviter tout collage entre les deux feuilles de verre. Les feuilles de verre peuvent être maintenues à distance en disposant entre elles une poudre intercalaire assurant un espace de quelques dizaines de micromètres, typiquement de 20 à 50 µm. La poudre intercalaire est par exemple à base de carbonate de calcium et/ou de magnésium. Lors du bombage, la feuille de verre intérieure (destinée à être positionnée à l'intérieur de l'habitacle), est normalement placée au-dessus de la feuille de verre extérieure. Ainsi, lors de l'étape de bombage, la feuille de verre supplémentaire est placée au-dessus de la première feuille de verre.

[0073] De préférence, après l'étape d), la couche d'émail est opaque, de teinte noire. Sa clarté L* mesurée en réflexion côté verre est de préférence inférieure à 5. Il a été observé que l'ablation laser permettait de réduire la valeur de la clarté L*, et donc d'obtenir un émail d'un noir plus profond.

[0074] Comme indiqué précédemment, la couche d'émail forme avantageusement une bande en périphérie de la première feuille de verre. De la sorte, la couche d'émail est capable de dissimuler et protéger contre le rayonnement ultraviolet des joints, des éléments de connectique, ou encore des capteurs.

[0075] Etape optionnelle de pré-cuisson (c1)

[0076] Le procédé comprend de préférence, entre l'étape c) et l'étape d), une étape c1) de pré-cuisson de la couche d'émail durant laquelle l'empilement de couches minces situé sous la couche d'émail est au moins partiellement dissout par ladite couche d'émail.

[0077] Cette étape est particulièrement utile dans le deuxième mode de réalisation précédemment décrit, dans lequel la première feuille de verre et la feuille de verre supplémentaire sont bombées ensemble, la couche d'émail étant tournée vers la feuille de verre supplémentaire.

[0078] La dissolution de l'empilement de couches minces par l'émail permet d'éviter les interactions susmentionnées. Les éléments constitutifs de l'empilement se trouvent dissous dans la couche d'émail, laquelle se trouve, au moins à l'issue de l'étape de bombage (étape c), au contact direct de la feuille de verre.

[0079] Si la couche d'émail n'a pas déjà totalement dissout l'empilement de couches minces à l'issue de la pré-cuisson, cette dissolution totale est obtenue lors du bombage, qui achève la cuisson de l'émail.

[0080] La dissolution totale de l'empilement de couches minces peut notamment être observée par microscopie électronique. Des mesures électriques, notamment de résistance carrée, permettent aussi de constater la dissolution de l'empilement.

[0081] L'étape de pré-cuisson est de préférence mise en œuvre à une température comprise entre 150 et 800°C, notamment entre 500 et 700°C.

[0082] Une telle pré-cuisson permet d'éliminer le médium organique, ou de manière générale tout composant organique éventuellement présent dans la couche d'émail.

[0083] Lors de la pré-cuisson, l'empilement de couches minces est de préférence au moins partiellement dissout par la couche d'émail. Selon la température employée et le type d'émail ou d'empilement, l'empilement peut même être totalement dissout par la couche d'émail lors de la pré-cuisson. Alternativement, il peut n'être que partiellement dissout lors de la pré-cuisson, et il est alors totalement dissout lors du bombage (étape d).

[0084] Etape e) (optionnelle)

[0085] Le procédé comprend de préférence, après l'étape d), une étape e) de feuilletage de la première feuille de verre avec une feuille de verre supplémentaire au moyen d'un intercalaire de feuilletage, de sorte que la couche d'émail soit tournée vers ledit intercalaire.

[0086] L'étape de feuilletage peut être réalisée par un traitement en autoclave, par exemple à des températures de 110 à 160°C et sous une pression allant de 10 à 15 bars. Préalablement au traitement en autoclave, l'air emprisonné entre les feuilles de verre et l'intercalaire de feuilletage peut être éliminé par calandrage ou par dépression.

[0087] Comme dit précédemment, la feuille supplémentaire est de préférence la feuille intérieure du vitrage feuilleté, c'est-à-dire la feuille située du côté concave du vitrage, destinée à être positionnée à l'intérieur de l'habitacle du véhicule. De la sorte, les revêtements sont disposés en face 2 du vitrage feuilleté.

[0088] La feuille de verre supplémentaire peut être en verre silico-sodo-calcique, ou encore en verre de borosilicate ou d'aluminosilicate. Elle peut être en verre clair ou teinté. Son épaisseur est de préférence comprise entre 0,5 et 4 mm, notamment entre 1 et 3 mm.

[0089] Selon un mode de réalisation préféré, la feuille de verre supplémentaire présente une épaisseur comprise entre 0,5 et 1,2 mm. La feuille de verre supplémentaire est notamment en verre d'aluminosilicate de sodium, de préférence renforcé chimiquement. La feuille de verre supplémentaire est de préférence la feuille intérieure du vitrage feuilleté. L'invention est particulièrement utile pour ce type de configuration, pour lequel il est difficile de disposer l'empilement de couches minces en face 3. Le renforcement chimique (aussi appelé « échange ionique ») consiste à mettre en contact la surface du verre avec un sel de potassium fondu (par exemple du nitrate de potassium), de manière à renforcer la surface du verre en échangeant des ions du verre (ici des ions sodium) par des ions de plus grand rayon ionique (ici des ions potassium). Cet échange ionique permet de former des contraintes de compression à la surface du verre et sur une certaine épaisseur. De préférence, la contrainte de surface est d'au moins 300 MPa, notamment 400 et même 500 MPa, et d'au plus 700 MPa, et l'épaisseur de la zone en compression est d'au moins 20 µm, typiquement

entre 20 et 50 µm. Le profil de contraintes peut être déterminé de manière connue à l'aide d'un microscope polarisant équipé d'un compensateur de Babinet. L'étape de trempe chimique est de préférence mise en œuvre à une température allant de 380 à 550°C, et pour une durée allant de 30 minutes à 3 heures. Le renforcement chimique est de préférence réalisé après l'étape de bombage mais avant l'étape de feuilletage. Le vitrage obtenu est de préférence un pare-brise de véhicule automobile, en particulier un pare-brise chauffant, l'empilement de couches minces servant à chauffer le pare-brise par effet Joule.

[0090] Selon un autre mode de réalisation préféré, la feuille de verre supplémentaire porte sur la face opposée à la face tournée vers l'intercalaire de feuilletage (de préférence la face 4, la feuille supplémentaire étant la feuille intérieure) un empilement de couches minces supplémentaire, notamment un empilement à faible émissivité, comprenant un oxyde transparent conducteur, notamment l'oxyde d'indium et d'étain (ITO). L'invention est aussi particulièrement utile pour ce type de configuration, pour lequel il est délicat de disposer des empilements de couches minces sur les deux faces de la même feuille de verre (face 3 et 4). Dans ce mode de réalisation, l'intercalaire de feuilletage et/ou la feuille de verre supplémentaire est de préférence teinté(e), la feuille de verre portant les revêtements pouvant être en verre clair. Le vitrage obtenu est de préférence un toit de véhicule automobile.

[0091] Comme exemple de ce dernier mode de réalisation préféré, on peut citer un toit bombé feuilleté comprenant, depuis l'extérieur du véhicule, une feuille de verre clair revêtue en face 2 d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche d'argent puis d'une couche d'émail, un intercalaire de feuilletage en PVB (de préférence teinté), et une feuille de verre supplémentaire en verre teinté, portant en face 4 un empilement de couches minces à faible émissivité, notamment à base d'ITO.

[0092] L'intercalaire de feuilletage comprend de préférence au moins une feuille de polyvinylacétal, notamment de polyvinylbutyral (PVB).

[0093] L'intercalaire de feuilletage peut être teinté ou non-teinté afin si nécessaire de réguler les propriétés optiques ou thermiques du vitrage.

[0094] L'intercalaire de feuilletage peut avantageusement posséder des propriétés d'absorption acoustique afin d'absorber les sons d'origine aérienne ou solidienne. Il peut notamment être constitué à cet effet de trois feuilles polymériques, dont deux feuilles de PVB dites externes encadrant une feuille polymérique interne, éventuellement en PVB, de dureté plus faible que celle des feuilles externes.

[0095] L'intercalaire de feuilletage peut également posséder des propriétés d'isolation thermique, en particulier de réflexion du rayonnement infrarouge. Il peut à cet effet comprendre un revêtement de couches mince à faible émissivité, par exemple un revêtement comprenant une couche mince d'argent ou un revêtement alternant des

couches diélectriques d'indices de réfractions différents, déposé sur une feuille de PET interne encadrée par deux feuilles de PVB externes.

[0096] L'épaisseur de l'intercalaire de feuilletage est généralement comprise dans un domaine allant de 0,3 à 1,5 mm, notamment de 0,5 à 1 mm. L'intercalaire de feuilletage peut présenter une épaisseur plus faible sur un bord du vitrage qu'au centre du vitrage afin d'éviter la formation d'une double image en cas d'utilisation d'un système de vision tête haute, dit HUD (head-up display).

[0097] Exemples

[0098] Les exemples de réalisation qui suivent illustrent l'invention de manière non limitative, en lien avec les figures 1 et 2.

[0099] [Fig.1] illustre de manière schématique un mode de réalisation du procédé selon l'invention. Elle représente une coupe schématique d'une partie des feuilles de verre et des éléments déposés sur les feuilles de verre, près de leur périphérie. Les divers éléments ne sont évidemment pas représentés à l'échelle, de manière à pouvoir les visualiser.

[0100] La première feuille de verre 10 revêtue de l'empilement de couches minces 12 est fournie dans l'étape a. Un traitement d'ablation laser (étape b) est ensuite réalisé à l'aide d'un laser 15, afin de créer des zones ablatées 16 dans la zone d'émaillage 13.

[0101] Une partie de l'empilement 12, dans la zone d'émaillage 13, est revêtue par une couche d'émail 14, notamment par sérigraphie (étape c).

[0102] L'ensemble subit ensuite une pré-cuisson (étape c1), qui dans le cas représenté, conduit à une dissolution partielle de l'empilement 12 par l'émail 14.

[0103] Une feuille de verre supplémentaire 20, ici munie d'un empilement de couches minces supplémentaire 22, est ensuite posée sur la première feuille de verre 10, l'ensemble étant ensuite bombé (étape d). La vue représentée n'étant que celle de l'extrémité de la feuille de verre, le bombage n'est ici pas représenté. Le schéma illustre le fait qu'à l'issue du bombage, l'émail 14 a totalement dissout l'empilement de couches minces 12 sous-jacent.

[0104] Dans l'étape e, la première feuille de verre 10 revêtue de l'empilement de couches minces 12 et de la couche d'émail 14 et la feuille de verre supplémentaire 20 revêtue de l'empilement supplémentaire 22 sont assemblées à l'aide de l'intercalaire de feuilletage 30. Le schéma représente ici chacun des éléments séparés, en vue éclatée.

[0105] [Fig.2] représente un cliché de microscopie électronique à balayage. Les zones noires sont des zones ablatées sous forme de points obtenues en irradiant, via la face opposée, un empilement de couches minces comprenant trois couches d'argent protégées par des couches d'oxyde de zinc, des couches de nitrure de silicium et des bloqueurs NiCr. Le laser utilisé était un laser Nd :YAG pulsé picoseconde de 60 W de puissance, avec un taux de répétition de 400 kHz, émettant à 532 nm de longueur d'onde un faisceau sous

forme de spot de 70 µm de large. Comme indiqué précédemment, les points ne sont pas nécessairement parfaitement circulaires.

[0106] Première série d'exemples

[0107] Des feuilles de verre clair de 2,1 mm d'épaisseur, préalablement revêtues par pulvérisation cathodique d'un empilement de couches minces comprenant trois couches d'argent protégées par des couches d'oxyde de zinc, des couches de nitrure de silicium et des bloqueurs NiCr, ont été traitées comme décrit précédemment en lien avec la [Fig.2]. Les zones ablatées étaient des points dont la plus grande dimension était d'environ 70 µm, s'étendant selon des lignes espacées d'environ 100 µm. Les zones ablatées représentent au total 20% de la surface de la zone d'émaillage.

[0108] Les feuilles de verre ont ensuite été partiellement revêtues par sérigraphie de couches d'émail d'une épaisseur humide de 25 µm. Le dépôt de la couche d'émail a été réalisé par sérigraphie, puis l'émail a été séché (150°C, 1 à 2 minutes). Les échantillons ont ensuite été introduits dans un four à gradient de température pendant une durée de 180 secondes afin de déterminer la température de cuisson nécessaire pour atteindre une valeur de L* (clarté mesurée en réflexion côté verre) de 5.

[0109] Une clarté de 5 a été obtenue à une température de 615°C dans le cas des échantillons selon l'invention. En l'absence d'étape d'ablation partielle en revanche, des valeurs de 5 n'ont été obtenues qu'à des températures supérieures à 640°C. En outre, la valeur de b* (également en réflexion côté verre) était d'environ -0,5 à -1, contre -2 à -3 en l'absence d'ablation partielle, témoin d'un noir plus pur. L'étape d'ablation partielle permet par conséquent de réduire la température de cuisson nécessaire pour atteindre un aspect optique satisfaisant.

[0110] Deuxième série d'exemples

[0111] Des échantillons de 500*300 mm² ont été préparés de la même manière que dans la première série d'exemples, si ce n'est qu'ils ont été chauffés dans un four de trempe à 640°C pendant 180 secondes. La zone émaillée se présentait sous la forme d'un cadre périphérique de 75 mm de largeur. La couleur en réflexion côté verre pour les échantillons selon l'invention était de L* = 3,9 ; a* = -0,25 ; b* = 0,25. En l'absence d'étape d'ablation partielle, elle était de L*= 4,6 ; a*=-0,3 ; b* = 0,45. L'étape d'ablation partielle permet par conséquent d'atteindre plus aisément des noirs plus profonds.

[0112] Troisième série d'exemples

[0113] Des primitifs de 900*650 mm² ont été découpés pour former des toits de véhicule automobile. Les étapes d'ablation et d'émaillage ont été réalisées de la même manière que pour les exemples précédents. L'émail a été déposé sous forme de bande périphérique. Les feuilles de verre ont été bombées par pressage dans un four industriel, avec une température de l'outil de pressage de 550°C. Huit feuilles de verre

ont été fabriquées et comparées à huit feuilles qui n'ont pas subi d'ablation laser. La valeur moyenne de L* pour les vitrages selon l'invention était de 5,5, contre 6,2 pour les vitrages comparatifs.

Revendications

[Revendication 1] Procédé d'obtention d'un vitrage bombé, notamment pour pare-brise ou toit de véhicule automobile, comprenant les étapes successives suivantes :
a. la fourniture d'une première feuille de verre (10), revêtue sur au moins une partie d'une de ses faces d'un empilement de couches minces (12),
b. une étape d'ablation dudit empilement de couches minces (12) dans une zone (13) dite zone d'émaillage, de manière à réaliser une ablation partielle dudit empilement de couches minces (12) dans ladite zone d'émaillage (13) en créant une pluralité de zones ablatées (16) réparties dans ladite zone d'émaillage (13),
c. une étape de dépôt, dans la zone d'émaillage (13), d'une couche d'émail (14) sur la surface de l'empilement de couches minces (12),
d. une étape de bombage de la première feuille de verre (10), l'empilement de couches minces (12) situé sous la couche d'émail (14) étant totalement dissout par ladite couche d'émail (14) au moins à l'issue de cette étape.

[Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape d'ablation b) est une étape d'ablation laser.

[Revendication 3] Procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre, après l'étape d), une étape e) de feuilletage de ladite première feuille de verre (10) avec une feuille de verre supplémentaire (20) au moyen d'un intercalaire de feuilletage (30), de sorte que la couche d'émail (14) soit tournée vers ledit intercalaire (30).

[Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que l'empilement de couches minces (12) comprend au moins une couche fonctionnelle, en particulier une couche fonctionnelle électro-conductrice choisie parmi les couches métalliques, notamment en argent ou en niobium, et les couches d'un oxyde transparent conducteur.

[Revendication 5] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les zones ablatées (16) représentent au total 5 à 60%, notamment 10 à 30%, de la surface de la zone d'émaillage.

[Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les zones ablatées (16) ont au moins une dimension comprise entre 5 et 500 µm, notamment entre 10 et 200 µm.

[Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les zones ablatées (16) se présentent sous la forme de points ou de lignes.

[Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la distance entre deux zones ablatées (16) voisines, est comprise entre 50 et 600 µm.

[Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications 2 à 8, dans lequel le laser (15) utilisé dans l'étape b) émet un rayonnement dans une longueur d'onde comprise entre 300 et 1100 nm, notamment entre 400 et 800 nm.

[Revendication 10] Procédé selon l'une des revendications 2 à 9, dans lequel le laser (15) utilisé dans l'étape b) est un laser pulsé, notamment choisi parmi les laser nanoseconde, picoseconde et femtoseconde.

[Revendication 11] Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le taux de répétition du laser (15) est compris entre 100 et 1000 kHz, notamment entre 200 et 500 kHz.

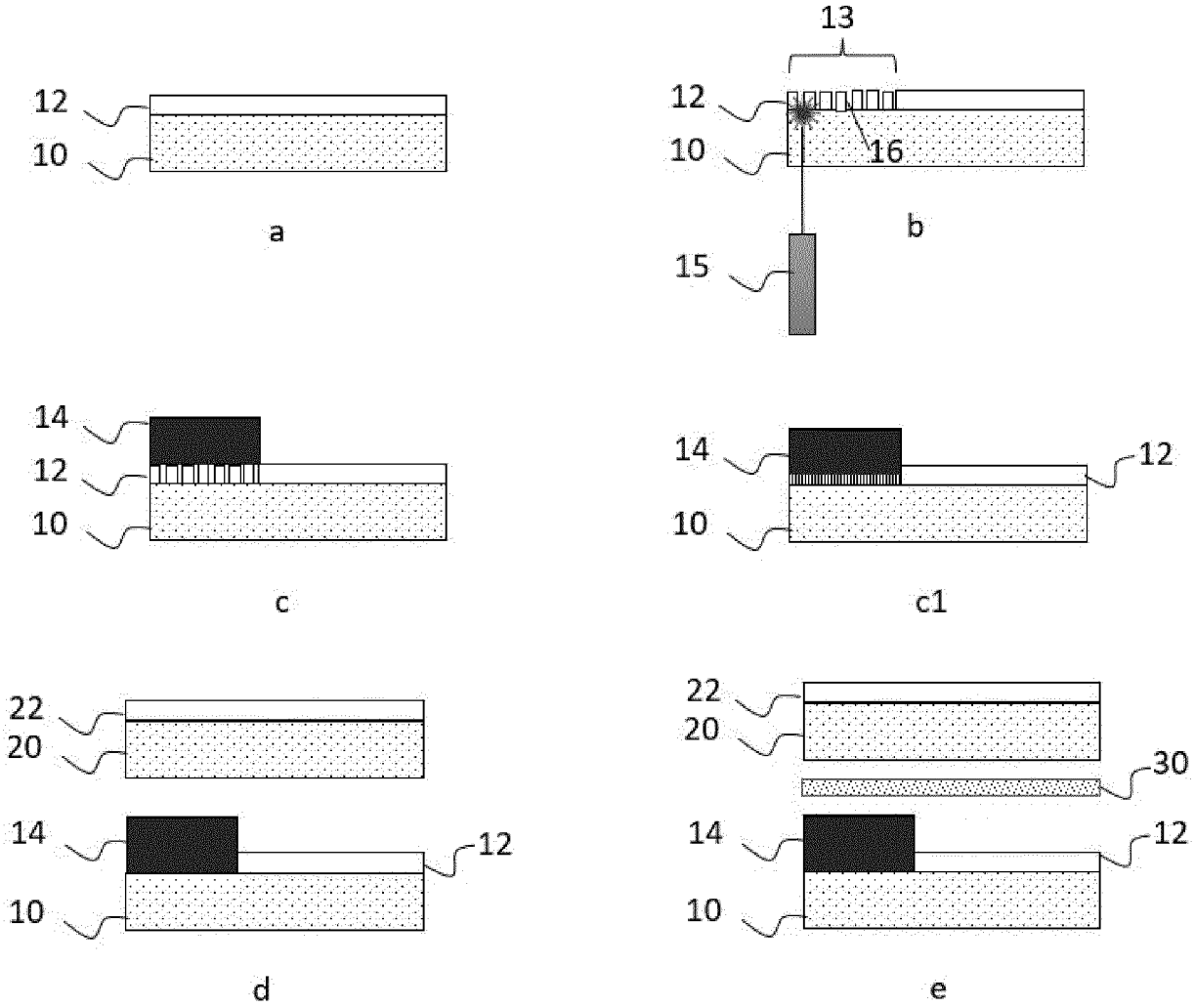
[Revendication 12] Procédé selon l'une des revendications 2 à 11, dans lequel la puissance du laser (15) est comprise entre 10 et 100 W, notamment entre 30 et 80 W.

[Revendication 13] Procédé selon l'une des revendications 2 à 12, tel que dans l'étape b) le rayonnement laser est émis à partir du côté opposé à la face revêtue par l'empilement de couches minces (12).

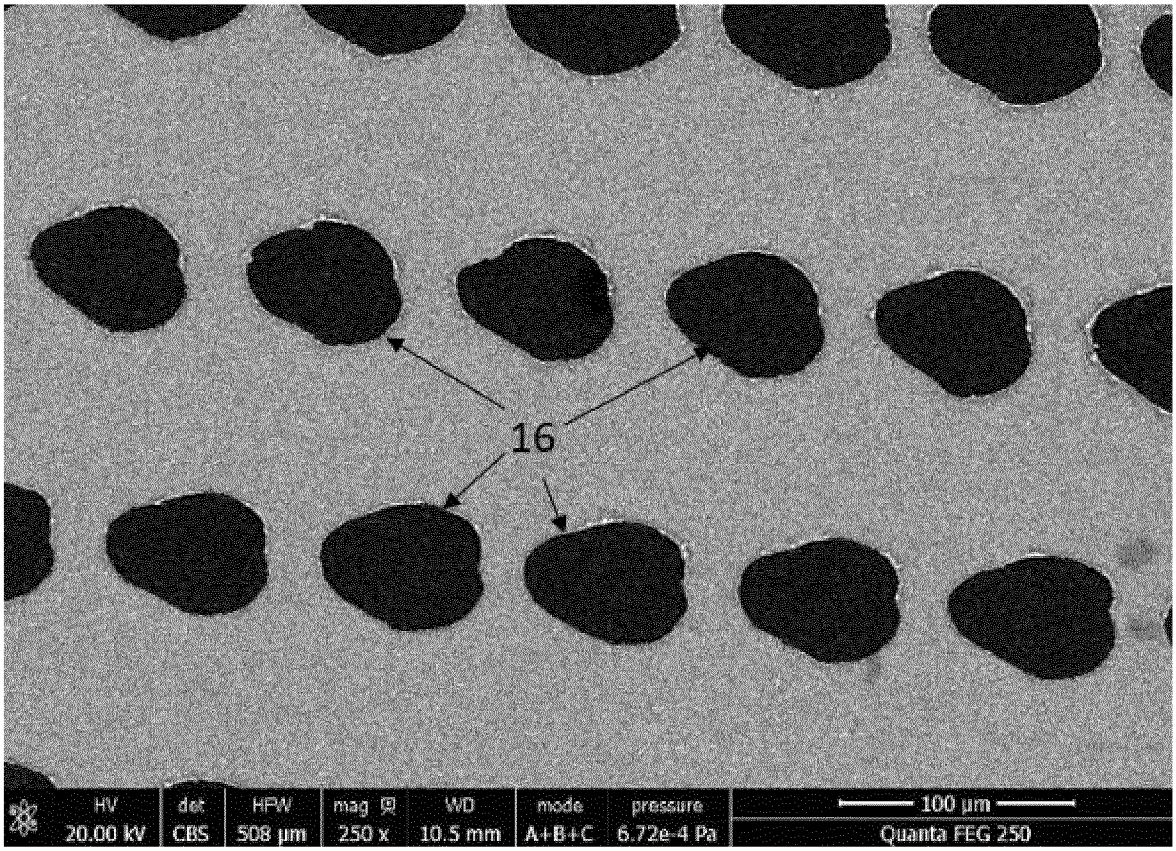
[Revendication 14] Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel qu'après l'étape d, la couche d'émail (14) est opaque, de teinte noire, et forme une bande en périphérie de la première feuille de verre (10).

[Revendication 15] Procédé selon l'une des revendications 3 à 14, tel que :
- le procédé comprend entre l'étape c) et l'étape d) une étape c1) de pré-cuisson de la couche d'émail (14) durant laquelle l'empilement de couches minces (12) situé sous la couche d'émail (14) est au moins partiellement dissout par ladite couche d'émail (14), et
- dans l'étape d) la première feuille de verre (10) et la feuille de verre supplémentaire (20) sont bombées ensemble, la couche d'émail (14) étant tournée vers ladite feuille de verre supplémentaire (20).

[Fig. 1]


12
10
a
13
12
10
16
b
15
14
12
10
c
14
12
10
c1
22
20
14
12
10
d
22
20
30
14
12
10
e

[Fig. 2]


16
HV
20.00 kV
det
CBS
HFW
508 µm
mag
250 x
WD
10.5 mm
mode
A+B+C
pressure
6.72e-4 Pa
100 µm
Quanta FEG 250

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2024/068143

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 17/36(2006.01)i; ***B32B 17/10***(2006.01)i

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.
A	FR 3118963 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 22 July 2022 (2022-07-22) claims; figures; examples	1-15
A	WO 2022248260 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 01 December 2022 (2022-12-01) claims; figures; examples	1-15

☐ 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
29 August 2024	**13 September 2024**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands (Kingdom of the)** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Wrba, Jürgen** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2024/068143

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
FR 3118963 A1	22 July 2022	NONE	
WO 2022248260 A1	01 December 2022	CN 115701281 A	07 February 2023
		EP 4347254 A1	10 April 2024
		US 2024149561 A1	09 May 2024
		WO 2022248260 A1	01 December 2022

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2024/068143

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C03C17/36 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
A	FR 3 118 963 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 22 juillet 2022 (2022-07-22) revendications; figures; exemples	1-15
A	WO 2022/248260 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 1 décembre 2022 (2022-12-01) revendications; figures; exemples	1-15

☐ 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
29 août 2024	13/09/2024

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	Wrba, Jürgen

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2024/068143

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3118963 A1	22-07-2022	AUCUN	
WO 2022248260 A1	01-12-2022	CN 115701281 A	07-02-2023
		EP 4347254 A1	10-04-2024
		US 2024149561 A1	09-05-2024
		WO 2022248260 A1	01-12-2022