

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :

**2 974 103**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

**11 53189**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 09 D 11/10** (2012.01), B 41 M 1/30, 1/12, C 03 C 27/  
12, C 08 J 5/18

①2

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 12.04.11.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 19.10.12 Bulletin 12/42.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE  
Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : WERY SEBASTIEN, DUCOURTHIAL  
ELODIE, DEMAILLY ANGELIQUE, BARBIER BENOIT  
et DUCLAUX VIRGINIE.

⑦3 Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE  
Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

⑤4 COMPOSITION SERIGRAPHIABLE SUR POLYVINYL BUTYRAL.

⑤7 L'invention a trait à  
- une composition adaptée à l'impression noire par séri-  
graphie d'une feuille de polyvinylbutyral destinée à faire par-  
tie d'un vitrage feuilleté, caractérisée en ce qu'elle comporte  
11 à 13 % en masse de polyvinylbutyral,  
35 à 40 % en masse d'au moins un diester de diacide  
carboxylique aliphatique et  
- au moins un pigment noir en quantité et surface spéci-  
fique sélectionnées de manière que la viscosité Brookfield à  
20 °C de la composition soit comprise entre 9 et 13 Pa.s;  
- un procédé d'impression par sérigraphie d'une feuille  
de polyvinylbutyral destinée à faire partie d'un vitrage  
feuilleté, au moyen de cette composition;  
- une feuille de polyvinylbutyral destinée à faire partie  
d'un vitrage feuilleté, et imprimée par sérigraphie au moyen  
de cette composition; et  
- un vitrage feuilleté comportant une telle feuille de poly-  
vinylbutyral.

**FR 2 974 103 - A1**



## COMPOSITION SERIGRAPHIABLE SUR POLYVINYL BUTYRAL

L'invention est relative au domaine des vitrages feuilletés, communément  
5 constitués de deux feuilles de verre collées l'une à l'autre par l'intermédiaire d'un  
intercalaire plastique, tel qu'une feuille de polyvinylbutyral.

Les vitrages feuilletés, tels qu'utilisés comme pare-brise de véhicule  
automobile, ou équivalent, comportent de nombreuses fonctionnalités : couche  
réfléchissant le rayonnement solaire, permettant d'abaisser la température du tableau  
10 de bord et la température ambiante dans l'habitacle, support de rétroviseur intérieur,  
bus-bars d'amenée de courant électrique notamment pour une couche ITO ou un  
réseau de fils chauffants, bande supérieure filtrant le rayonnement solaire, à coloration  
éventuellement dégradée, détecteur de pluie ... Les vitrages feuilletés sont ainsi  
imprimés à diverses fins : bord du vitrage opacifié sur toute sa périphérie pour protéger  
15 la colle sous-jacente du rayonnement UV et cacher des éléments de carrosserie ou  
joints de la vue d'un observateur à l'extérieur du véhicule, inscriptions relatives au  
fabricant, à diverses normes, surface opacifiée pour cacher l'embase du rétroviseur  
intérieur de la vue d'un observateur à l'extérieur du véhicule.

L'invention a plus particulièrement trait à l'impression en noir d'un vitrage  
20 feuilleté pour en opacifier une partie de la surface.

Il est habituel de réaliser de telles impressions sur feuilles de verre plat, c'est-à-  
dire le cas échéant avant des opérations de bombage (la difficulté d'imprimer sur des  
surfaces bombées est en effet bien supérieure). Un procédé préféré est la sérigraphie  
de l'émail : il est apte à procurer les qualités optiques requises : bonnes couvrance,  
25 opacité et résolution, et il est aisément industrialisable.

La sérigraphie sur feuilles de verre plat n'est pas sans inconvénient. Dans un  
feuilleté, l'émail est sérigraphié en face intérieure de la feuille de verre destinée à la  
position extérieure, c'est-à-dire en contact avec l'atmosphère, appelée face 2, et/ou en  
face extérieure de la feuille de verre destinée à la position intérieure, appelée face 4,  
30 qui est en contact avec l'atmosphère intérieure, notamment de l'habitacle d'un véhicule  
de transport.

Les inconvénients de l'émaillage en face 2, intérieure dans la structure du  
feuilleté assemblé, peuvent être décrits de la manière suivante. Les feuilles de verre  
lors de leur bombage, deux par deux, entrent en contact physique les unes avec les  
35 autres malgré la présence d'intercalaire poudreux, ou avec des éléments mécaniques

des installations de bombage. Ce contact physique nécessite l'emploi préalable d'un four supplémentaire pour la cuisson de la composition d'impression, afin d'éviter que les surfaces imprimées insuffisamment durcies et séchées ne soient affectées : collage des deux feuilles de verre, malgré la séparation due à l'intercalaire poudreux, création de défauts à la surface de l'émail non durcie, par exemple. Cette cuisson est une étape supplémentaire du procédé qui engendre un coût supplémentaire sur ligne de production.

Dans l'émaillage de la face 4, extérieure dans la structure du feuilleté assemblé, la cuisson de l'émail induit de manière connue la création d'un défaut optique.

10 D'autres inconvénients communs à ces émaillages des faces 2 et 4 existent.

Tout d'abord il est nécessaire de définir un chauffage parfaitement adapté et différencié pour les zones émaillées d'une part, non émaillées d'autre part, car l'émail n'absorbe pas la même quantité de chaleur que le verre. Le chauffage doit être ainsi modifié pour chaque configuration de vitrage feuilleté, de pare-brise, avec et sans détecteur de pluie, de luminosité...

De plus la densité optique de l'émail noir après la cuisson est de l'ordre de 3. Or des densités optiques légèrement supérieures à cette valeur peuvent être requises, ce qui ne peut être obtenu qu'en augmentant l'épaisseur d'émail déposée.

Ces problèmes pourraient être résolus en réalisant la sérigraphie sur les feuilles adhésives intercalaires rentrant dans la composition d'un vitrage feuilleté, à l'image des feuilles de polyvinylbutyral, et non plus sur les feuilles de verre.

Bien évidemment cette modification de procédé ne doit en aucun cas affecter les spécifications du produit final : respect des normes et spécifications clients, non seulement d'un point de vue résistance mécanique, vieillissement mais également esthétique. Il convient de citer notamment.:

- une bonne couvrance se traduisant par une faible quantité de « trous d'épingles » (pinholes) n'affectant pas la transparence de manière inacceptable,
- une opacité requise correspondant à une densité optique au moins égale à 3, de préférence à 4, telle que mesurée par un appareil X-Rite 341 ou équivalent,
- une résolution et un aspect d'impression acceptables pour le client, c'est-à-dire similaires à ceux de l'émaillage sur du verre.

L'invention a donc pour but la mise à disposition d'un procédé de sérigraphie de noir sur feuille de polyvinylbutyral intercalaire de vitrage feuilleté, présentant la

combinaison d'avantages pré-cités, notamment réalisable en une seule passe avec des temps de « sec au toucher » n'excédant pas 30, de préférence 10 et en particulier 5 minutes. Les inconvénients liés aux émaillages en faces 2 et 4 décrits précédemment, en particulier la nécessité d'une étape supplémentaire mettant en œuvre un four de recuisson (face 2), et la création du défaut optique en face 4, doivent être éliminés.

Ce but est atteint par l'invention qui a pour objet une composition adaptée à l'impression noire par sérigraphie d'une feuille de polyvinylbutyral destinée à faire partie d'un vitrage feuilleté, caractérisée en ce qu'elle comporte :

- 10 - 11 à 13 % en masse de polyvinylbutyral,
- 35 à 40 % en masse d'au moins un diester de diacide carboxylique aliphatique et,
- au moins un pigment noir en quantité et surface spécifiques sélectionnées de manière que la viscosité Brookfield à 20 °C de la composition soit comprise
- 15 entre 9 et 13 Pa.s.

Cette composition présente une rhéologie et une affinité (tension de surface) vis-à-vis de l'écran de sérigraphie et du substrat de polyvinylbutyral la rendant parfaitement adaptée à ce procédé, notamment dans des conditions atmosphériques de travail, telles 10 à 25 °C et 20 à 70 % d'humidité, et qui garantissent un résultat

20 d'impression équivalent à l'impression sur verre plat. L'encre ainsi développée permet d'obtenir avec une seule passe de sérigraphie les hautes qualités optiques, notamment l'absence de trous d'épingle et la densité optique suffisante précitées, simultanément à des temps de sec au toucher courts compatibles avec un procédé en ligne. De plus, la force de cohésion, ou l'adhésion les uns aux autres des constituants d'un vitrage

25 feuilleté comprenant un adhésif intercalaire de polyvinylbutyral imprimé par sérigraphie avec cette composition lui permettent de satisfaire aux critères en vigueur dans tous les pays. L'adhésion du feuilleté avec l'intercalaire imprimé est validée par différents essais mécaniques, parmi lesquels un essai de torsion et la chute de bille, via des valeurs seuil définies par des normes et des cahiers des charges constructeur.

30 L'intercalaire imprimé feuilleté satisfait également la réglementation en termes de vieillissement / résistance aux brouillards salins, résistance aux acides ou encore rayonnement UV garantissant ainsi la durabilité du produit fini quelles que soient ses conditions d'utilisations.

Selon des caractéristiques préférées de la composition de l'invention :

- le polyvinylbutyral qu'elle contient a une masse moléculaire évaluée par chromatographie par perméation de gel centrée sur une valeur au plus égale à 90000 et, par ordre de préférence croissant, à 80000, 70000, 60000 et 50000 et au moins égale à 20000, de préférence à 30000 en équivalent polystyrène ;
  - le taux d' [OH] du polyvinylbutyral qu'elle contient correspond à un pourcentage massique de poly (alcool vinylique) compris entre 17 et 22 % ;
  - ledit au moins un diester de diacide carboxylique aliphatique est choisi parmi un succinate, un glutarate et un adipate, notamment de di(alkyle en C1 à C6), de préférence de diméthyle, diéthyle, dipropyle ou dibutyle, et de manière particulièrement préférée, de diméthyle, plusieurs de ces diesters pouvant être contenus en mélange ;
  - ledit au moins un pigment noir est constitué d'un mélange de noir de carbone et d'oxyde de fer noir ;
  - elle comprend une quantité efficace de plastifiant en tant qu'agent mouillant, telle que 5 à 10 % en masse d'un ester de benzoate, d'un phtalate et/ou son dérivé, d'un adipate et/ou son dérivé, d'un ester d'acide gras, d'un trioctyltrimellitate, d'une triacetine, d'un glycérol, d'un propylèneglycol, d'un sorbitol ou d'un triméthylpentanediodiisobutyrate, seul ou en mélange de plusieurs d'entre eux;
  - elle comprend une quantité efficace d'agent de modification de la tension de surface ne contenant pas de silicone, notamment 0,5 à 2 % en masse de polyacrylate.
- L'invention a d'autre part pour objets :
- un procédé d'impression par sérigraphie d'une feuille de polyvinylbutyral destinée à faire partie d'un vitrage feuilleté, dans lequel on applique sur la feuille, à travers un écran de sérigraphie, une composition telle que décrite précédemment, de préférence en une épaisseur de la couche humide comprise entre 10 et 50  $\mu\text{m}$  ; la composition chimique de l'encre a été optimisée afin de garantir qu'avec une faible épaisseur déposée, l'impression sur l'intercalaire garantisse une bonne qualité de dégazage et d'autoclavage, qui constituent des étapes obligatoires pour l'obtention d'un verre feuilleté ;
  - une feuille de polyvinylbutyral destinée à faire partie d'un vitrage feuilleté, et imprimée par sérigraphie au moyen d'une composition telle que décrite précédemment ; et

- un vitrage feuilleté comportant une telle feuille de polyvinylbutyral.

L'invention est maintenant illustrée par les exemples suivants.

#### EXEMPLE 1

5

Par sérigraphie d'une feuille intercalaire de polyvinylbutyral avec une encre de composition détaillée dans le tableau ci-dessous, on obtient après assemblage à deux feuilles de verre sodocalcique flotté, un vitrage feuilleté de haute qualité mécanique et à impression noire de haute qualité optique telles que décrites ci-dessus. Le temps de

10

« sec au toucher » de 10 min est court et compatible avec un procédé industriel en ligne continue.

Dans le tableau ci-dessous, toutes les proportions sont indiquées en pourcentages massiques.

CONSTITUANT	N° CAS	% EN MASSE	% MIN ET MAX EN MASSE
POLYVINYL BUTYRAL	63148-65-2	12	11/13
AGENT MOUILLANT	27987-25-3	8	5/10
NOIR DE CARBONE	133386-4	9	8/12
OXYDE DE FER NOIR	1317-61-9	28	28/32
DIESTER	627-93-0 1119-40-0 106-65-0	38	35/40
CYCLOHEXANONE	108-94-1	4	3/5
AGENT DE MODIFICATION DE LA TENSION DE SURFACE	26376-86-3	1	0,5/2

15

On évalue la masse moléculaire du polyvinylbutyral de la manière suivante. On prépare des solutions de poudres de polyvinylbutyral à 3 g/l dans le tétrahydrofurane, puis on les injecte sur une colonne de chromatographie par perméation de gel de type Waters Styragel HR4E, 1 ml/min de tétrahydrofurane. Les chromatogrammes sont

20

établis au moyen d'un détecteur évaporatif à diffusion de lumière. Le pic large observé à 7-7,1 min indique des masses en équivalent PS de 46000-55000, c'est-à-dire pratiquement centrées sur 50000.

Le taux d' [OH] du polyvinylbutyral correspond à un pourcentage massique de poly (alcool vinylique) de 18 %.

L'agent mouillant fait également office de plastifiant c'est-à-dire qu'il autorise une plus grande déformation du film d'encre imprimé sans dégradation de ses propriétés optiques. Il s'agit ici du dimethylcyclohexyl phtalate.

La surface spécifique du noir de carbone est de 65 m<sup>2</sup>/g, des valeurs de 40 à 150 m<sup>2</sup>/g convenant en général.

Le diester est un mélange de 60 % en masse de glutarate de diméthyle, 20 % en masse de succinate de diméthyle et 20 % en masse d'adipate de diméthyle.

L'agent de modification de la tension de surface est un polyacrylate ; il ne contient pas de silicone.

La viscosité Brookfield de l'encre à 20 °C est de 11 Pa.s, des valeurs comprises entre 9 et 13 Pa.s convenant dans le cadre de l'invention. Cette mesure est effectuée de la manière suivante. On diminue la viscosité de l'encre à une valeur stable par rotation pendant au moins 8 heures d'un rouleau dans l'encre. Un échantillon de cette dernière est prélevé, sur lequel est mesurée la viscosité au moyen d'un viscosimètre cône-plan.

#### CONTRE-EXEMPLE 1

20

On mélange les mêmes constituants qu'à l'exemple 1, en ne modifiant que les proportions massiques de l'agent mouillant à 6 %, de l'oxyde de fer noir à 30 %, du diester à 20 %, et de la cyclohexanone à 22 %.

Avec cette composition contenant une proportion de diester relativement faible, par remplacement de quasiment la moitié de celui-ci par de la cyclohexanone, les viscosités obtenues et la rapidité de séchage ne permettent pas une impression industrielle en grande série. On observe une apparition de pinholes (trous d'épingle) en beaucoup trop grand nombre à l'impression et pendant le passage dans l'autoclave, et un séchage dans l'écran de sérigraphie.

## REVENDEICATIONS

1. Composition adaptée à l'impression noire par sérigraphie d'une feuille de polyvinylbutyral destinée à faire partie d'un vitrage feuilleté, caractérisée en ce qu'elle comporte  
5  
- 11 à 13 % en masse de polyvinylbutyral,  
- 35 à 40 % en masse d'au moins un diester de diacide carboxylique aliphatique et  
- au moins un pigment noir en quantité et surface spécifique sélectionnées de manière que la viscosité Brookfield à 20 °C de la composition soit comprise entre 9 et 13 Pa.s.  
10
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyvinylbutyral qu'elle contient a une masse moléculaire évaluée par chromatographie par perméation de gel centrée sur une valeur au plus égale à 90000 et, par ordre de préférence croissant, à 80000, 70000, 60000 et 50000 en équivalent polystyrène.  
15
3. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polyvinylbutyral qu'elle contient a une masse moléculaire évaluée par chromatographie par perméation de gel centrée sur une valeur au moins égale à 20000, de préférence à 30000 en équivalent polystyrène.
- 20 4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le taux d' [OH] du polyvinylbutyral qu'elle contient correspond à un pourcentage massique de poly (alcool vinylique) compris entre 17 et 22 %.
5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit au moins un diester de diacide carboxylique aliphatique est choisi parmi un succinate, un glutarate et un adipate.  
25
6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit au moins un pigment noir est constitué d'un mélange de noir de carbone et d'oxyde de fer noir.
7. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité efficace de plastifiant en tant qu'agent mouillant.  
30
8. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité efficace d'agent de modification de la tension de surface ne contenant pas de silicone.
9. Procédé d'impression par sérigraphie d'une feuille de polyvinylbutyral destinée à faire partie d'un vitrage feuilleté, caractérisé en ce qu'on applique sur la feuille, à  
35

travers un écran de sérigraphie, une composition selon l'une des revendications précédentes.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche humide de composition appliquée est comprise entre 10 et 50 $\mu$ m.
- 5 11. Feuille de polyvinylbutyral destinée à faire partie d'un vitrage feuilleté, et imprimée par sérigraphie au moyen d'une composition selon l'une des revendications 1 à 8.
12. Vitrage feuilleté comportant une feuille de polyvinylbutyral selon la revendication 11.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 749813  
FR 1153189

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 928 929 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 25 septembre 2009 (2009-09-25) * page 2, ligne 6 - page 4, ligne 15 * * page 6, ligne 6 - page 8, ligne 12 * * revendications 1-6 * -----	1-12	C09D11/10 B41M1/30 C08J5/18 C03C27/12
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C09D B32B B41M C08J
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		25 novembre 2011	Mayer, Anne
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1153189 FA 749813**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **25-11-2011**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2928929	A1	25-09-2009	EP 2254958 A2	01-12-2010
			FR 2928929 A1	25-09-2009
			JP 2011515315 A	19-05-2011
			US 2011052886 A1	03-03-2011
			WO 2009122075 A2	08-10-2009
-----				