



(51) Classification internationale des brevets :
B32B 17/10 (2006.01) *G02B 27/01* (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/050369

(22) Date de dépôt international :
22 février 2013 (22.02.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1251718 24 février 2012 (24.02.2012) FR

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

(72) Inventeurs : SABLAYROLLES, Jean; 29, Grande Rue,
F-95470 Surveilliers (FR). CLABAU, Frédéric; 67, rue
Pascal, Bâtiment C, F-75013 Paris (FR). LABROT, Mi-
chael; Scherbstrasse 78a, 52072 Aachen (DE).

(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, BN, 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, PA, 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.

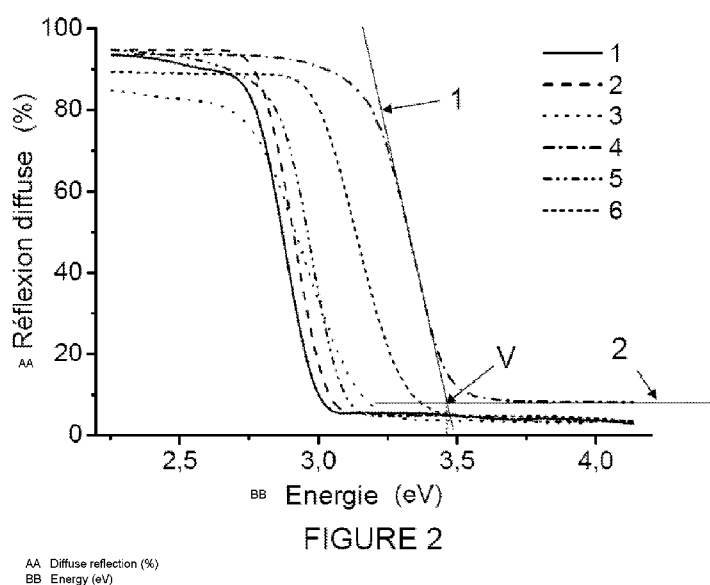
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, 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 : THERMOPLASTIC SHEET FOR A HEADS-UP DISPLAY SYSTEM

(54) Titre : FEUILLET THERMOPLASTIQUE POUR SYSTEME DE VISUALISATION TETE HAUTE



(57) Abstract : The invention relates to a thermoplastic sheet for producing a transparent glazing for a motor vehicle or a building, intended for displaying information, in particular a laminated glazing, said sheet being characterised in that it comprises a compound having an absorption band in the ultraviolet range and whereof the diffuse reflection spectrum on the basis of the incident radiation energy is characterised by a value V on the reflectance curve, determined by the point of intersection of the tangent (1) at the inflection point of said curve and the asymptote (2) of same at higher energies, between 3.06 and 3.65 eV.

(57) Abrégé : Feuille thermoplastique pour la fabrication d'un vitrage transparent automobile ou de bâtiment destiné à la visualisation d'information, notamment d'un vitrage feuilleté, ledit feuillet étant caractérisé en ce qu'il comprend un composé présentant une bande d'absorption dans le domaine des ultraviolets et dont le spectre de réflexion diffuse en fonction de l'énergie du rayonnement incident est caractérisé par une valeur V sur la courbe de réflexion, déterminée par le point d'intersection entre la

tangente (1) au point d'inflexion de ladite courbe et son asymptote (2) aux énergies plus élevées, comprise entre 3,06 et 3,65 eV.

FEUILLET THERMOPLASTIQUE POUR SYSTEME DE VISUALISATION TETE HAUTE

5 La présente invention se rapporte au domaine des systèmes de visualisation utilisant des écrans transparents, en particulier les pare-brises automobile ou les vitrages pour bâtiment.

Tout particulièrement, même si elle n'y est pas limitée, la présente invention se rapporte au domaine des systèmes de visualisation dits tête haute, appelés
10 HUD ou Head Up Display dans la technique. De tels systèmes sont utiles notamment dans les cockpits d'avion, les trains mais également aujourd'hui dans les véhicules automobiles des particuliers (voitures, camions, etc.). Ces systèmes permettent notamment d'informer le conducteur du véhicule sans que celui-ci n'éloigne son regard du champ de vision en avant du véhicule, ce qui permet
15 d'accroître grandement la sécurité. Selon un autre mode possible d'utilisation, les vitrages selon l'invention peuvent également être utilisés en tant que vitrines transparentes ou translucides permettant la visualisation d'informations.

Dans les systèmes HUD classiques, on projette des informations sur un vitrage non-totalement transparent, ces informations se réfléchissant vers le
20 conducteur ou l'observateur. Le conducteur perçoit une image virtuelle qui se situe à une certaine distance derrière le pare-brise.

De la manière la plus classique, on obtient une telle image en projetant une information sur un pare-brise ayant une structure feuilletée, c'est à dire formée de deux feuilles de verre et d'un intercalaire en matière plastique comprenant ou
25 constitué le plus souvent par du polyvinylbutyral (PVB). Cependant le conducteur observe alors une image double : une première image réfléchie par la surface du pare-brise orientée vers l'intérieur de l'habitable et une seconde image réfléchie par la surface extérieure du pare-brise, ces deux images étant légèrement décalées l'une par rapport à l'autre. Ce décalage peut perturber la vision de
30 l'information. Pour pallier ce problème, on peut citer la solution proposée dans le brevet US 5,013,134, dans lequel est décrit un système de visualisation tête haute utilisant un pare-brise feuilleté formé de deux feuilles de verre et d'un intercalaire en polyvinylbutyral (PVB) dont les deux faces extérieures ne sont pas parallèles

mais en forme de coin, de sorte que l'image projetée par une source d'affichage et réfléchiée par la face du pare-brise orientée vers l'habitacle soit pratiquement superposée à l'image provenant de la même source et réfléchiée par la face du pare-brise orientée vers l'extérieur. Pour supprimer l'image double, on réalise classiquement un vitrage feuilleté en forme de coin en utilisant une feuille intercalaire dont l'épaisseur décroît du bord supérieur du vitrage au bord inférieur. Cependant, il est nécessaire que le profil du PVB soit très régulier et ne présente pas de variations d'épaisseur, car ceux-ci se transmettent au cours de l'assemblage sur le pare-brise et conduisent à des variations locales d'angle.

Alternativement, il est proposé dans le brevet US 6,979,499 B2 d'envoyer un faisceau électromagnétique de longueur d'onde appropriée, en particulier dans le proche UV voire même dans le visible, sur des luminophores directement intégrés dans le vitrage, susceptibles de répondre à l'excitation par l'émission d'une radiation lumineuse dans le domaine visible. De cette façon, une image réelle et non plus virtuelle, est formée directement sur le pare-brise. Cette image est en outre visible par tous les passagers du véhicule. Le brevet US 6,979,499 B2 décrit en particulier un vitrage feuilleté avec un feuillet intercalaire du type polyvinylbutyral (PVB) dont les deux faces extérieures sont parallèles et dans lequel des luminophores sont incorporés. Les luminophores sont choisis en fonction de la longueur d'onde du rayonnement d'excitation incident. Cette longueur d'onde peut être dans le domaine de l'ultraviolet, en particulier entre 300 et 400 nm. Les luminophores, sous cette radiation incidente, émettent un rayonnement dans le domaine du visible. Une telle construction permet selon ce document de restituer directement sur le pare-brise ou le vitrage une image de n'importe quel objet. Selon cette divulgation, des produits luminophores sont déposés sur l'ensemble d'une surface principale d'un des feuillets constituant le vitrage feuilleté (PVB ou verre) sous la forme d'une couche continue. L'image recherchée est obtenue par l'excitation sélective d'une aire déterminée de la couche de luminophore. La localisation de l'image et sa forme sont obtenues au moyen d'une source d'excitation pilotée et modulée par des moyens extérieurs.

Pour obtenir une luminance suffisante de l'information générée, il est souvent nécessaire d'utiliser des sources excitatrices générant une lumière concentrée telles que des diodes laser. Par concentré, il est entendu au sens de la

présente description que la puissance surfacique, au niveau du vitrage, du faisceau issu de la source génératrice est supérieure à 120 mW.cm^{-2} et de préférence comprise entre 200 mW.cm^{-2} et $20\,000 \text{ mW.cm}^{-2}$, voire comprise entre 500 mW.cm^{-2} et $10\,000 \text{ mW.cm}^{-2}$. L'utilisation de telles sources comporte
5 cependant des dangers liés à la puissance et à la longueur d'onde du faisceau, notamment à l'extérieur du véhicule. En particulier, en travaillant avec un faisceau d'excitation générant une forte concentration de radiations dans le domaine UV, il est nécessaire que le vitrage absorbe fortement le rayonnement UV pour éviter les fuites dudit rayonnement vers l'extérieur.

10 Un autre problème primordial lié à l'utilisation des sources concentrées concerne le luminophore utilisé, qui ne doit pas se dégrader sous le rayonnement UV extérieur ni sous le rayonnement concentré incident, ceci afin d'assurer à la fonction de visualisation une durée de vie convenable.

Les impératifs de luminance et de transparence orientent vers une solution
15 dans laquelle les luminophores soient préférentiellement organiques. En effet, les expériences effectuées par la société déposante montrent que les particules luminophores inorganiques conduisent soit à une trop grande diffusion lumineuse (si leur taille est trop importante), soit à des rendements de luminescence faibles (si leur taille est trop faible).

20 Selon un aspect à prendre en considération, plus particulièrement dans le cas d'une utilisation du vitrage dans le domaine automobile, il est connu que les UV contenus dans le rayonnement solaire peuvent entraîner la dégradation rapide des matières plastiques utilisées dans l'habitacle (tableau de bord, portières etc..) voire légèrement du PVB. Pour pallier à ce phénomène, il est courant d'incorporer
25 dans la matière plastique, le plus souvent le PVB, des composés organiques qui absorbent à la fois les UV-A (radiations de longueur d'onde comprise entre 280 et 320 nm) et les UV-B (radiations de longueur d'onde comprise entre 320 et 400 nm) du rayonnement solaire incident. Les molécules insérées sont généralement des molécules de la famille des benzotriazoles. De tels produits sont actuellement
30 commercialisés sous les références Tinuvin 326® ou Tinuvin 328® ou encore Songsorb 3280®.

Le problème posé par la présence de ces composés dits « anti-UV » est la compétition qu'ils peuvent occasionner avec les luminophores dans l'absorption

du rayonnement concentré d'excitation. En effet, si la source d'excitation est choisie dans ou très proche du domaine UV, les luminophores ainsi que les composés anti-UV vont tous les deux absorber ce rayonnement incident. Ceci a pour conséquence de priver les luminophores d'une partie de leur source d'excitation, et ainsi d'abaisser la luminance finale mesurée sur le vitrage. En particulier, les inventeurs ont pu constater que des vitrages dans lesquels le feuillet thermoplastique était dépourvu de telles molécules anti-UV présentaient des luminances significativement supérieures.

On note cependant que pour les raisons de protection du PVB et des matières plastiques dures expliquées précédemment, la suppression totale de ces composés anti-UV ne peut être envisagée, en particulier dans des applications du type pare-brise.

L'objet de la présente invention est donc de fournir une solution aux problèmes précédemment exposés. En particulier, l'objet de la présente invention est de fournir un vitrage incorporant un feuillet intercalaire thermoplastique apte à absorber la quasi-totalité des UV-A et B du rayonnement solaire et dont la luminance sous excitation électromagnétique, que cette dernière soit dans le domaine du proche UV ou même du visible, est suffisante pour permettre la visualisation d'informations :

- par le conducteur du véhicule si le vitrage est utilisé comme pare-brise ou
- par un observateur extérieur si le vitrage est utilisé notamment comme vitrine, en particulier en vision diurne.

Un tel résultat a pu être obtenu selon l'invention par une sélection appropriée des différents éléments constituant le vitrage selon l'invention.

Plus précisément, la présente invention se rapporte selon un premier aspect à un feuillet pour la fabrication d'un vitrage transparent automobile ou de bâtiment destiné à la visualisation d'information, notamment d'un vitrage feuilleté, ledit feuillet étant constitué par une matière thermoplastique comprenant un composé et présentant une bande d'absorption dans le domaine des ultraviolets. Le spectre de réflexion diffuse dudit composé, tel que mesuré en fonction de l'énergie d'un rayonnement incident variant par exemple entre 2 et 4,5 eV, est caractérisé par une valeur V sur la courbe de réflexion, déterminée par le point

d'intersection entre la tangente au point d'inflexion de ladite courbe et son asymptote aux énergies plus élevées, cette valeur V étant comprise entre 3,06 et 3,65 eV.

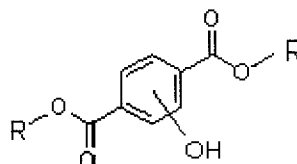
Par le terme « asymptote aux énergies plus élevées », comme il est indiqué sur la figure 2, on entend la droite tangente à la courbe de réflexion pour les valeurs de l'énergie très supérieures à la valeur V, par exemple celles supérieures à 3,75 eV, et pour lesquelles la réflexion atteint sensiblement son minimum.

Selon l'invention, le spectre de réflexion diffuse est directement mesuré sur les poudres commerciales du composé.

Selon des modes préférés de réalisation de l'invention, qui peuvent bien évidemment être combinés entre eux :

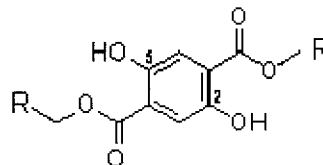
- La valeur V est comprise entre 3,14 et 3,50 eV.
- Le feuillet thermoplastique présente une absorbance intégrée entre 310 et 340 nm supérieure à 98%, de préférence supérieure à 99%.
- La matière thermoplastique est choisie dans le groupe des PVB, des PVC plastifiés, du polyuréthane PU ou des éthylènes vinyle acétate EVA, en particulier la matière plastique est un PolyVinyl Butyral (PVB).
- Ledit composé est choisi dans le groupe constitué par : le 2-hydroxy-4-octyloxy benzophenone, l'éthanediamide N-(2-ethoxyphenyl)-N'-(2-ethylphenyl), le 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol.
- L'épaisseur du feuillet thermoplastique est comprise entre 300 et 1600 micromètres, de préférence est comprise entre 300 et 800 micromètres.

L'invention se rapporte en particulier à un feuillet tel que précédemment décrit, et comprenant en outre un matériau luminophore intégré dans ladite feuille, ledit luminophore absorbant des radiations incidentes d'excitation émises entre 300 et 420 nm, et restituant après ladite excitation une radiation dans le domaine visible. De préférence, lequel ledit luminophore est un hydroxytéréphtalate, notamment un hydroxyalkyltéréphtalate $\text{ROOC}-\Phi(\text{OH})_x-\text{COOR}$, de formule développée :



dans laquelle Φ désigne un noyau benzénique substitué par au moins un groupement hydroxy (OH), R est une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 10 atomes de Carbone et x est égal à 1 ou 2.

Selon un mode particulièrement avantageux, ledit luminophore est un dialkyl
5 2-5 dihydroxytéréphthalate répondant à la formule développée suivante :



Selon l'invention, le feuillet thermoplastique peut également comprendre en outre un additif donneur de H[°], en particulier choisi dans le groupe constitué par les phénylamines, les diphenylamines, les diamines.

10 L'invention se rapporte également à un vitrage feuilleté pour la visualisation d'informations du type pare-brise pour automobile ou vitrage pour bâtiment, comprenant un assemblage d'au moins deux feuilles transparentes de verre inorganique ou d'une matière organique résistante, reliées entre elles par un intercalaire comprenant au moins une feuille thermoplastique tel que
15 précédemment décrit.

Enfin, l'invention se rapporte à un dispositif de visualisation d'une image sur un vitrage transparent, comprenant le vitrage feuilleté précédent et une source génératrice de rayonnement électromagnétique concentré du type laser dont le rayonnement est compris entre 350 et 410 nm, le rayonnement étant dirigé vers la
20 ou les zones du vitrage comprenant la couche de luminophore.

Dans un tel dispositif de visualisation, la source génératrice de rayonnement électromagnétique comprend typiquement au moins une diode laser émettant un rayonnement d'excitation dont la longueur d'onde est inférieure à 410 nm et de préférence est comprise entre 350 et 405 nm.

25 De préférence, le dispositif de visualisation comprend en outre des moyens de modulation de la puissance de la source génératrice de rayonnement notamment afin d'adapter la luminance aux conditions d'éclairage extérieur du vitrage, par exemple en fonction des conditions d'ensoleillement du vitrage.

Par exemple les moyens de modulations peuvent définir au moins une
30 puissance convenant pour une utilisation de jour et au moins une puissance inférieure à la précédente et convenant pour une utilisation de nuit.

L'invention se rapporte en outre à un procédé de fabrication d'un vitrage feuilleté selon l'une des réalisations précédentes, selon lequel on insère les luminophores dans le feuillet thermoplastique du type PVB via un procédé d'extrusion ou bien on les dépose sur le feuillet thermoplastique par une technique de dépôt en solution choisie parmi le spray, la sérigraphie, l'enduction laminaire, le rouleau, le jet d'encre ou encore les techniques du type offset, flexogravure ou encore héliogravure, puis on effectue le feuilletage du vitrage sous autoclave.

L'invention et ses avantages seront mieux compris à la lecture du mode de réalisation de l'invention qui suit, en relation avec la figure unique jointe.

La figure jointe permet d'illustrer l'invention et ses avantages :

Sur cette figure, on a schématisé un pare-brise et un dispositif selon l'invention :

Le pare-brise 1 se compose de deux feuilles 2 et 9 typiquement en verre mais qui pourraient également être constituées de matière plastique résistante du type polycarbonate. Entre les deux feuillets, est présent un feuillet intercalaire plastique 3 tel que du PVB (polyvinylbutyral), du PVC plastifié, du PU ou de l'EVA ou bien encore un intercalaire thermoplastique multicouche incorporant par exemple du PET (polyéthylène téréphtalate), dont la succession des couches est par exemple PVB/PET/PVB.

Au moins une des feuilles thermoplastiques composant l'intercalaire 3 a été remplie ou imbibée sur au moins une de ses faces avant feuilletage, c'est-à-dire avant l'assemblage des différents feuillets, de luminophore organique notamment du type téréphtalate, d'un composé absorbant spécifiquement les UV selon l'invention, et éventuellement d'un additif protecteur du type donneur de radicaux H°.

Une source laser 4 émettant un rayonnement d'excitation est utilisée pour envoyer un rayonnement concentré incident 7 de longueur d'onde proche de 400 nm. La longueur d'onde est généralement ajustée de telle façon que le luminophore 10, solvato sous forme moléculaire dans le feuillet thermoplastique intercalaire 3, présente un fort coefficient d'absorption du rayonnement incident. Il réémet ensuite un rayonnement dans le domaine visible.

Le rayonnement visible émis par le luminophore est alors directement observable par l'œil 5 du conducteur, qui visualise ainsi l'objet sur le pare-brise sans avoir à quitter la route des yeux. De cette façon, une image peut être directement matérialisée sur un pare-brise feuilleté sans nécessité d'adapter la structure de celui-ci, par exemple l'épaisseur du feuillet intercalaire, ce qui permet une fabrication économique des systèmes HUD.

La source utilisée pour générer le rayonnement concentré est par exemple mais non limitativement du type laser à solide, diode laser à semi-conducteurs, laser à gaz, laser à colorant, laser à excimère. De manière générale toute source connue générant un flux concentré et dirigé, au sens de la présente invention, d'un rayonnement électromagnétique peut être utilisée comme source d'excitation selon l'invention.

Selon un mode de réalisation, il est possible d'utiliser un projecteur DLP pour moduler l'onde excitatrice selon le mode décrit dans la demande US 2005/231652, paragraphe [0021]. Il est également possible selon l'invention d'utiliser comme source d'excitation un dispositif tel que décrit dans la demande US2004/0232826, notamment tel que décrit en connexion avec la figure 3.

En complément des projecteurs DLP, qui fonctionnent avec une matrice de micro-miroirs, des projecteurs utilisant la technologie MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) notamment avec déviation du faisceau incident (notamment laser) au moyen d'un seul miroir peuvent également être utilisés selon l'invention.

Le luminophore, le composé absorbant spécifiquement les UV selon l'invention et le cas échéant un additif protecteur du type donneur de radicaux H° peuvent être insérés dans le feuillet PVB lors de son extrusion.

Selon une autre voie possible, ils peuvent être déposés sur le feuillet PVB par des techniques de pulvérisation (spray), de sérigraphie, par des techniques du type jet d'encre ou encore par des techniques du type offset, flexogravure ou héliogravure.

Il est apparu que les luminophores, le composé absorbant spécifiquement les UV et l'additif protecteur, tous trois de nature organique, pouvaient ainsi être incorporés dans le feuillet plastique PVB de façon suffisamment intime pour que leur présence ne puisse plus être détectée par les techniques classiques de microscopie lumineuse. Sans que cela puisse être interprété comme une

quelconque théorie, une explication possible serait que les molécules organiques additionnées à la matière plastique sont entièrement solvatées dans le feuillet PVB après passage en autoclave, c'est-à-dire qu'elles s'y retrouvent au final sous forme de molécules individualisées dans la matière plastique.

5 Certainement en raison de ce phénomène, il a été trouvé par le demandeur que dans le cadre d'une application de visualisation d'une image au travers d'un vitrage transparent, l'utilisation de luminophores, par exemple du type hydroxytéréphtalate, tel que décrit dans la demande WO2010/139889, permet de répondre efficacement aux impératifs suivants, nécessaires à une telle
10 application :

- a) une netteté de l'image acceptable,
- b) un flou, engendré par l'apposition de la couche sur le pare-brise, mesuré selon la norme Ansi Z26.1 1996, inférieur à 2% voire même inférieur à 1%,
- c) une transmission lumineuse supérieure à 70% et de préférence
15 supérieure à 75%,
- d) des propriétés de durabilité au rayonnement UV solaire incident et au rayonnement d'excitation, notamment laser, suffisantes,
- e) une intensité de luminescence suffisante pour qu'elle soit observable par le conducteur, en particulier en vision diurne.

20

En particulier, concernant le point e), le choix spécifique d'un composé additionnel présentant les caractéristiques spécifiques d'absorption des UV décrites précédemment permet une amélioration sensible des performances de luminance du vitrage, tel qu'illustré par les exemples ci-dessous.

25

Le mode de réalisation qui précède n'est bien évidemment en aucune façon limitatif de la présente invention, sous aucun des aspects précédemment décrits.

Exemples :

30

Les exemples qui suivent permettent d'illustrer un exemple de réalisation d'un pare-brise feuilleté comprenant le luminophore selon l'invention et ses avantages:

On a d'abord synthétisé un pare-brise feuilleté, comprenant la succession de deux feuilles de verre reliées par un feuillet intercalaire de PVB d'épaisseur 760

microns ne contenant pas de produits absorbant dans l'UV autres que le PVB. L'assemblage est réalisé selon les techniques bien connues de l'art.

Préalablement au feuilletage, selon un carré de dimensions environ 10×10 cm², une couche de luminophore est déposée. Le luminophore est le diéthyl(2,5-dihydroxy)téraphthalate décrit dans la demande WO2010/139889. Le luminophore est déposé par une technique de sérigraphie classique sur la face intérieure de la feuille de verre 2, c'est-à-dire sur la face tournée vers le feuillet PVB avant l'étape d'assemblage (voir figure). Sans sortir du cadre de l'invention, le luminophore peut également être déposé sur la face intérieure du PVB ou incorporé dans la feuille de PVB par extrusion.

Plus précisément, on réalise au préalable, dans un solvant du type THF contenant un liant de type PVB, une dilution du luminophore en mélange avec différents composés absorbant sélectivement les UV. La dilution est ajustée pour l'obtention finale d'une concentration en luminophore de 0,5% et du composé absorbant les UV de 0,1% par rapport à la masse totale de PVB.

Les mélanges sont ensuite sérigraphiés, selon les techniques classiques, sur la feuille de verre. L'épaisseur de la couche initiale déposée par sérigraphie et incorporant le luminophore et le composé additionnel dans le mélange PVB, est d'environ 10 à 40 microns.

On laisse ensuite le solvant s'évaporer, puis le feuilletage est réalisé avec les deux feuilles de verre et le feuillet PVB selon les techniques en autoclave classiques dans le domaine. On obtient ainsi un pare-brise tel que décrit sur la figure.

On obtient ainsi différents vitrages dans lequel on a inséré les différents composés additionnels reportés dans le tableau 1 ci-dessous. Les échantillons 1 et 2 représentent l'art antérieur, tandis que les échantillons 3 à 6 représentent l'invention. Un échantillon comparatif est également fabriqué (exemple 7), dans lequel seul le luminophore est incorporé dans le vitrage.

On a mesuré les paramètres caractéristiques des systèmes selon les protocoles suivants :

Le flou a été mesuré selon la norme automobile Ansi Z26.1 (1996).

La luminance des vitrages sous l'effet d'un rayonnement issu d'une diode laser d'excitation a été mesurée selon la méthode suivante : on a dirigé le faisceau

directement sur la partie du vitrage comprenant la couche de luminophore, sur une surface d'environ 2 mm². Un luminance-mètre est dirigée vers le spot de lumière émis et on mesure en continu la luminance en cd/m².

On mesure la luminance initiale du rayonnement d'émission, une luminance
5 de l'ordre de plusieurs centaines de cd/m² étant jugée suffisante pour que le spot soit parfaitement visible du conducteur regardant la route dans des conditions normales d'ensoleillement, tel que décrit précédemment. Cette luminance est rapportée à celle mesurée pour le vitrage selon l'exemple 7 de référence.

La durabilité aux rayonnements UV solaires incidents a été mesurée avec
10 le test Arizona ® qui consiste à exposer le vitrage en continu à une radiation émise par une lampe à arc au Xénon pour simuler le rayonnement solaire selon la norme ISO 4892 (partie 2) à une température de 90°C. La durabilité est définie comme le temps nécessaire pour que la luminance initiale soit réduite de moitié.

Les mesures d'absorption UV-visible ont été réalisées sur spectromètre
15 Hach Lange DR5000. Sur la figure 2, on a reporté les spectres des feuillets selon les exemples 1 (selon l'art antérieur), 4 (selon l'invention) et 7 (de référence). On peut voir qu'en l'absence de composé additionnel absorbant les UV, une partie du rayonnement incident UV n'est pas absorbée par le feuillet. Au contraire, pour les feuillets selon les exemples 1 et 4, tout le rayonnement UV incident est absorbé
20 par le feuillet. Les spectres de réflexion diffuse des composés absorbant sélectivement les UV ont été obtenus selon les techniques classiques avec les poudres de ces composés placées dans un spectrophotomètre Cary Varian 5G équipé d'une sphère d'intégration recouverte de spectralon. Sur la figure 3, on a reporté les mesures de ces spectres d'absorption UV-visible en fonction de
25 l'énergie du rayonnement incident. On peut voir que la valeur V en laquelle se coupent les tangentes au point d'inflexion et aux hautes énergies est très différente en fonction de la nature chimique dudit composé : elle est mesurée en-dessous de 3,06 eV pour les échantillons 1 et 2 (selon l'art antérieur) et au-dessus de 3,06 eV pour les échantillons 3 à 6 (selon l'invention).

Exemple	1	2	3	4	5	6	7 (ref)
Composé absorbant les UV	Tinuvin 326	Songsorb3280	UV531	Tinuvin 312	Milestab P	Uvinul3035	Aucun
valeur V (eV)	2,98	3,03	3,15	3,47	3,08	3,30	NA
Luminance relative (rapportée à celle de l'échantillon 7)	0,62	0,9	1	1	1	1	1
Pourcentage du rayonnement UV incident absorbé à 327 nm	100	100	100	100	100	100	96
Durabilité sous rayonnement UV (test Arizona)	> 1500h	> 1500h	> 1500h	> 1500h	> 1500h	~ 1500h	> 1500h
Flou (%) (Ansi Z26.1 (1996))	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1

Tableau 1

Avec :

Tinuvin 326 ® : 2-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)-6-(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol

Songsorb 3280 ® : 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-t-amylphenyl)benzotriazole

5 UV531® : 2-hydroxy-4-octyloxy benzophenone

Tinuvin 312 ® : ethanediamide, N-(2-ethoxyphenyl)-N'-(2-ethylphenyl)

Milestab P ® : 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol

Uvinul3035 ® : ethyl-2-cyano-3,3-diphenyl acrylate.

10 Les résultats reportés dans le tableau 1 montrent que le vitrage selon l'exemple 7 présente la valeur de luminance la plus élevée, en l'absence de composé additionnel absorbant les UV. Cependant les données reportées dans le tableau 1 montrent qu'un tel vitrage ne peut être utilisé selon les normes actuellement en vigueur notamment dans le domaine automobile : seulement
15 96% du rayonnement UV à 327 nm (3,79 eV) est absorbé par le vitrage. Une telle caractéristique peut entraîner sur la durée une dégradation des matières plastiques comme décrit précédemment.

Les échantillons selon les exemples 1 et 2, incorporant les composés absorbant les UV traditionnellement utilisés dans le domaine automobile,
20 absorbent la totalité des UV incidents. Cependant, on observe des luminances relativement faibles de ces vitrages lorsqu'ils sont utilisés pour la visualisation d'informations.

Les données reportées dans le tableau 1 qui précède indiquent clairement que l'utilisation de composés absorbant sélectivement les UV selon
25 l'invention permet d'obtenir tout à la fois un vitrage présentant une parfaite protection de l'habitacle contre le rayonnement UV issu du rayonnement solaire et un fort rendement de luminescence sous excitation UV.

REVENDICATIONS

1. Feuillet thermoplastique pour la fabrication d'un vitrage transparent automobile ou de bâtiment destiné à la visualisation d'information, notamment d'un vitrage feuilleté, ledit feuillet étant caractérisé en ce qu'il comprend un composé présentant une bande d'absorption dans le domaine des ultraviolets, le spectre de réflexion diffuse en fonction de l'énergie du rayonnement incident dudit composé étant caractérisé par une valeur V sur la courbe de réflexion, déterminée par le point d'intersection entre la tangente (1) au point d'inflexion de ladite courbe et son asymptote (2) aux énergies plus élevées, comprise entre 3,06 et 3,65 eV.
2. Feuillet thermoplastique selon la revendication 1, dans lequel la valeur V est comprise entre 3,14 et 3,50 eV.
3. Feuillet thermoplastique selon l'une des revendications précédentes, présentant une absorbance intégrée entre 310 et 340 nm supérieure à 98%, de préférence supérieure à 99%.
4. Feuillet thermoplastique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la matière thermoplastique est choisie dans le groupe des PVB, des PVC plastifiés, du polyuréthane PU ou des éthylènes vinyle acétate EVA.
5. Feuillet thermoplastique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la matière plastique est un PolyVinyl Butyral (PVB).
6. Feuillet thermoplastique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit composé est choisi dans le groupe constitué par : le 2-hydroxy-4-octyloxy benzophenone, l'éthanediamide N-(2-ethoxyphenyl)-N'-(2-ethylphenyl), le 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol.

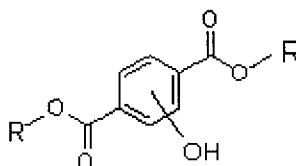
7. Feuillelet thermoplastique selon l'une des revendications précédentes, d'épaisseur comprise entre 300 et 1600 micromètres, de préférence compris entre 300 et 800 micromètres.

5 8. Feuillelet thermoplastique selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre un matériau luminophore intégré dans ladite feuille, ledit luminophore absorbant des radiations incidentes d'excitation émises entre 300 et 420 nm, et restituant après ladite excitation une radiation dans le domaine visible.

10

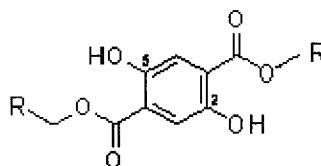
9. Feuillelet thermoplastique selon la revendication précédente, dans lequel ledit luminophore est un hydroxytéréphthalate.

10. Feuillelet thermoplastique selon la revendication précédente, dans lequel
15 ledit luminophore est un hydroxyalkyltéréphthalate $\text{ROOC}-\Phi(\text{OH})_x\text{-COOR}$, de formule développée :



dans laquelle Φ désigne un noyau benzénique substitué par au moins un
groupement hydroxy (OH), R est une chaîne hydrocarbonée comprenant
20 de 1 à 10 atomes de Carbone et x est égal à 1 ou 2.

11. Feuillelet thermoplastique selon la revendication précédente, dans lequel ledit luminophore est un dialkyl 2-5 dihydroxytéréphthalate répondant à la formule développée :



25

12. Feuillelet thermoplastique selon l'une des revendications précédentes comprenant en outre un additif donneur de H° .

13. Feuillet thermoplastique selon la revendication précédente, dans lequel l'additif donneur de H° est choisi dans le groupe constitué par les phénylamines, les diphénylamines, les diamines.
- 5
14. Vitrage feuilleté pour la visualisation d'informations du type pare-brise pour automobile ou vitrage pour bâtiment, comprenant un assemblage d'au moins deux feuilles transparentes de verre inorganique ou d'une matière organique résistante, reliées entre elles par un intercalaire comprenant au moins une feuille thermoplastique selon l'une des revendications 1 à 13.
- 10
15. Dispositif de visualisation d'une image sur un vitrage transparent, comprenant un vitrage feuilleté selon la revendication précédente et une source génératrice de rayonnement électromagnétique concentré du type laser dont le rayonnement est compris entre 350 et 410 nm, le rayonnement étant dirigé vers la ou les zones du vitrage comprenant la couche de luminophore.
- 15

1/3

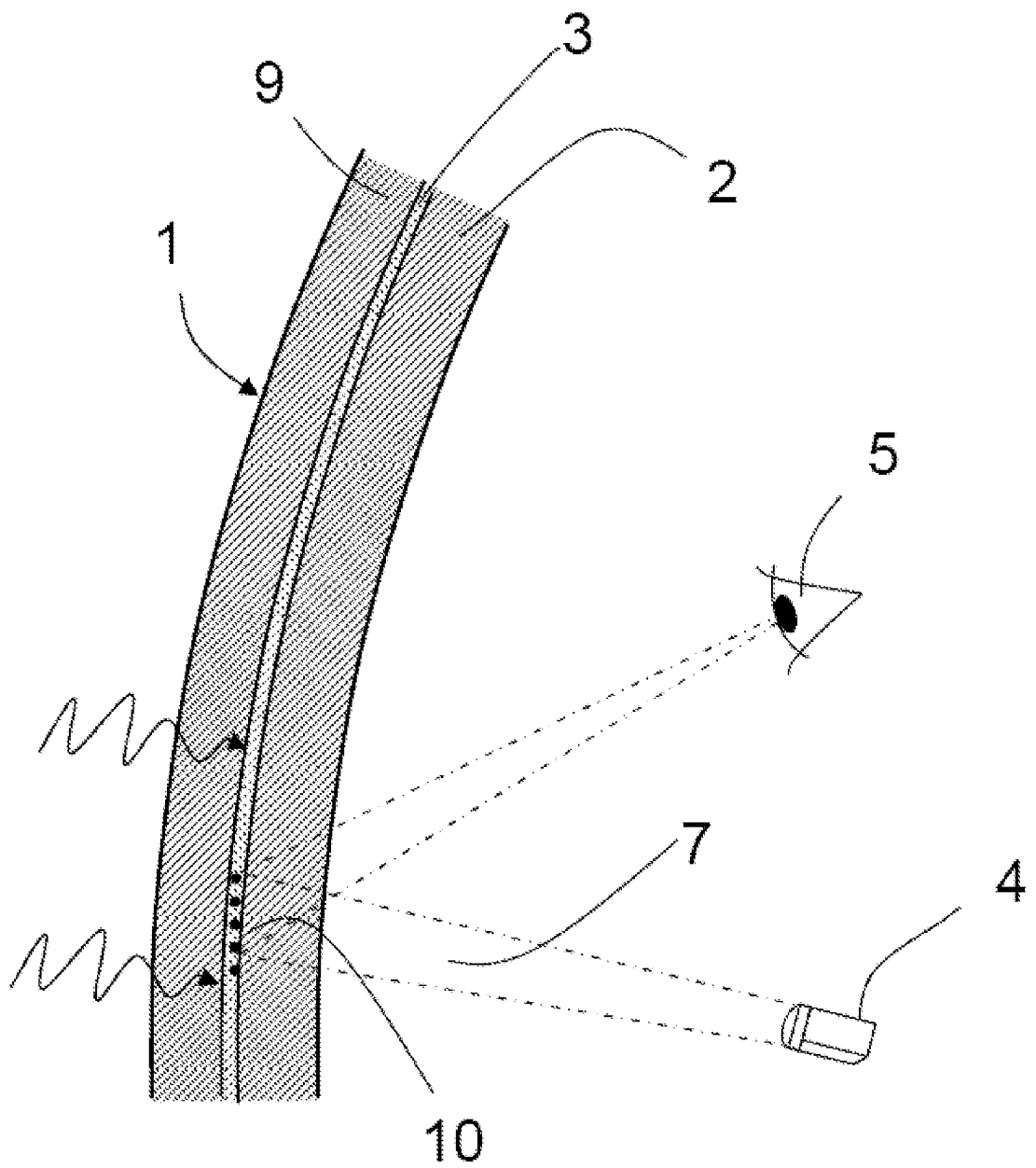


FIGURE 1

2/3

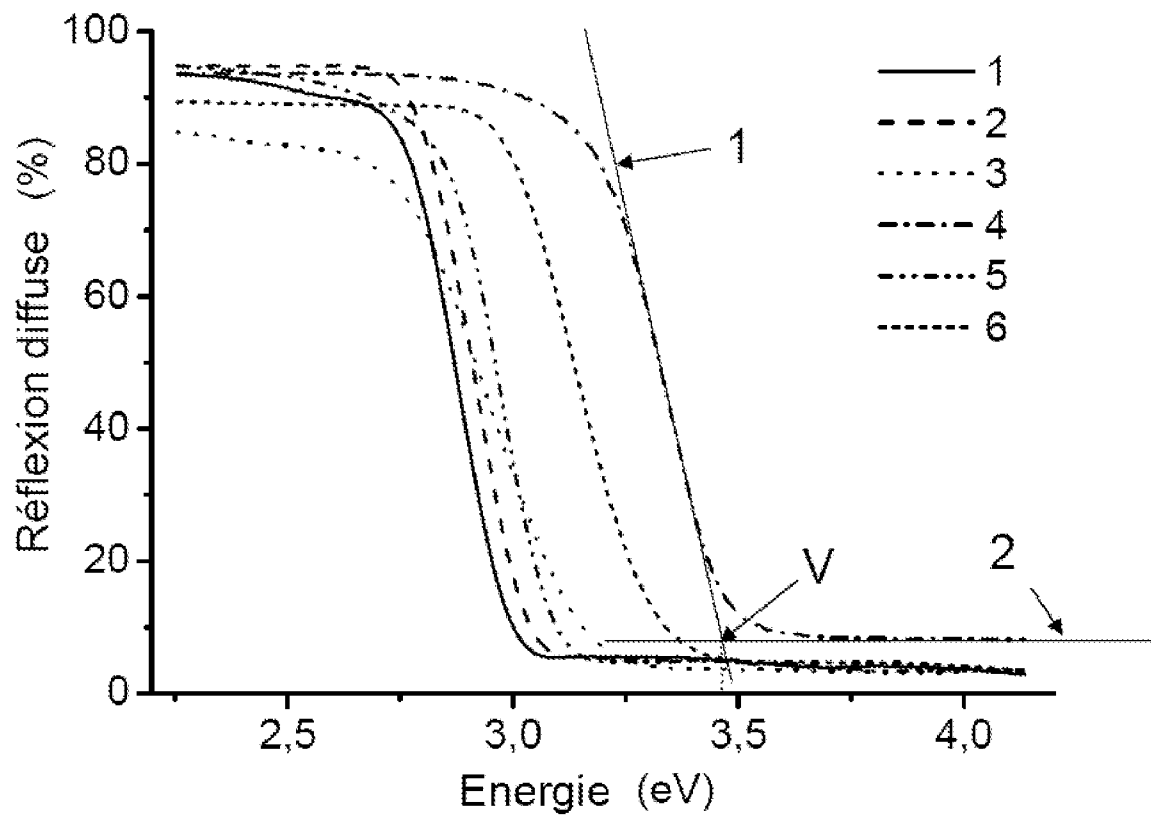


FIGURE 2

3/3

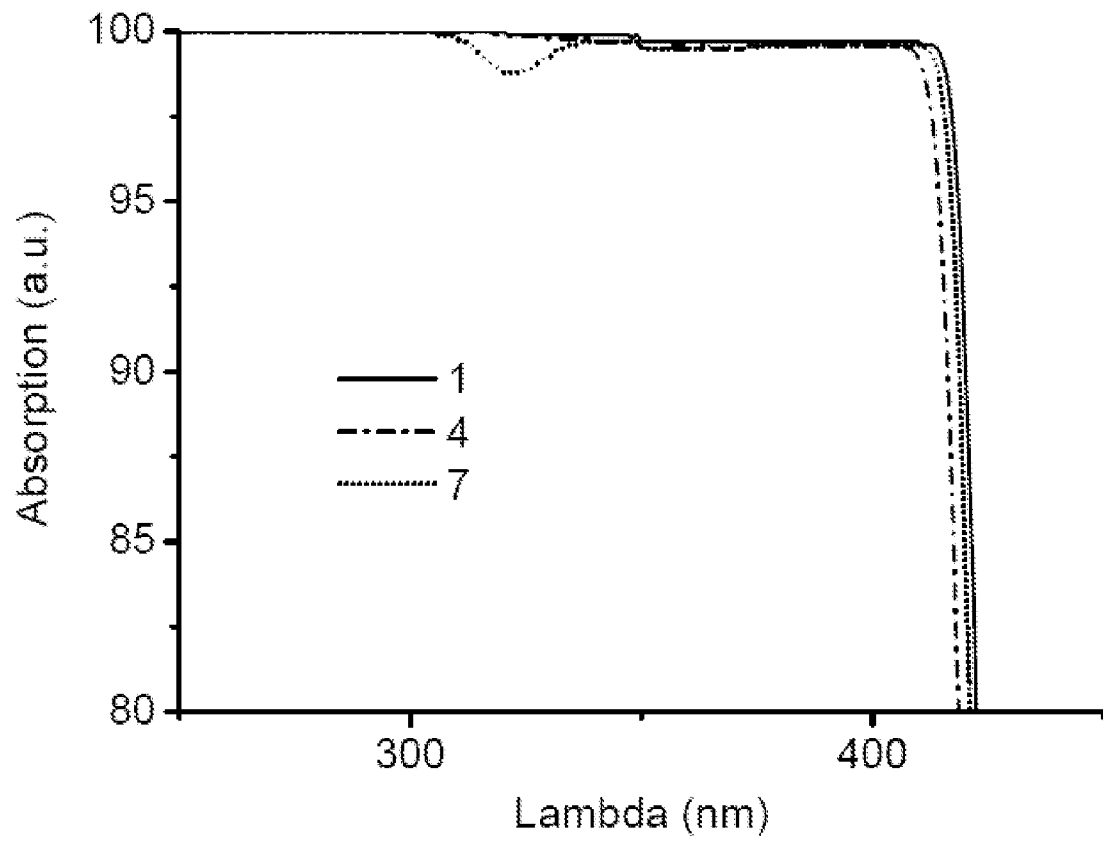


FIGURE 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/050369

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B32B17/10 C08K5/00 G02B27/01 C08J5/18
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)

B32B C08K G02B C08J

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 517 114 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 9 December 1992 (1992-12-09) claims; examples; table 4 -----	1-6,14
X	EP 0 396 349 A2 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 7 November 1990 (1990-11-07) page 3, line 48; claims; table 1 -----	1-6,14
X	US 5 618 863 A (D ERRICO JOHN J [US] ET AL) 8 April 1997 (1997-04-08) claims; example c4; table 4 -----	1-7,14
X	US 2006/183833 A1 (WONG BERT C [US] ET AL) 17 August 2006 (2006-08-17) paragraphs [0003], [0008], [0025]; example 1 ----- -/-	1-7,14



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

15 April 2013

Date of mailing of the international search report

22/04/2013

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

Frison, Céline

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/050369

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/61243 A1 (DU PONT [US]; FUGIEL RICHARD ANTHONY WALTER [US]; TURNBULL JOHN W [US]) 2 December 1999 (1999-12-02) page 2, lines 1-19 page 3, lines 1-8; examples -----	1-7,14
A	US 6 979 499 B2 (WALCK SCOTT D [US] ET AL) 27 December 2005 (2005-12-27) cited in the application the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/050369

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0517114	A1	09-12-1992	DE 69228776 D1 06-05-1999
			DE 69228776 T2 22-07-1999
			EP 0517114 A1 09-12-1992
			JP 3211261 B2 25-09-2001
			JP H04362046 A 15-12-1992
EP 0396349	A2	07-11-1990	DE 69022472 D1 26-10-1995
			DE 69022472 T2 18-04-1996
			EP 0396349 A2 07-11-1990
			JP 2875547 B2 31-03-1999
			JP H02293356 A 04-12-1990
			US 5372887 A 13-12-1994
US 5618863	A	08-04-1997	AT 247688 T 15-09-2003
			CA 2250411 A1 02-10-1997
			CN 1219184 A 09-06-1999
			CZ 9803076 A3 17-03-1999
			DE 69724242 D1 25-09-2003
			DE 69724242 T2 27-05-2004
			EP 0889932 A1 13-01-1999
			ES 2205186 T3 01-05-2004
			JP 3722841 B2 30-11-2005
			JP 2000507302 A 13-06-2000
			KR 20000005006 A 25-01-2000
			US 5618863 A 08-04-1997
			WO 9735915 A1 02-10-1997
US 2006183833	A1	17-08-2006	NONE
WO 9961243	A1	02-12-1999	AU 7594298 A 13-12-1999
			CA 2330071 A1 02-12-1999
			DE 69809801 D1 09-01-2003
			DE 69809801 T2 24-07-2003
			EP 1094939 A1 02-05-2001
			JP 4115086 B2 09-07-2008
			JP 2002516201 A 04-06-2002
			WO 9961243 A1 02-12-1999
US 6979499	B2	27-12-2005	AU 2002247002 A1 30-07-2002
			US 2002120916 A1 29-08-2002
			US 2004070551 A1 15-04-2004
			US 2006066508 A1 30-03-2006
			WO 02058402 A2 25-07-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050369

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B32B17/10 C08K5/00 G02B27/01 C08J5/18 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) B32B C08K G02B C08J		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 517 114 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 9 décembre 1992 (1992-12-09) revendications; exemples; tableau 4 -----	1-6,14
X	EP 0 396 349 A2 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 7 novembre 1990 (1990-11-07) page 3, ligne 48; revendications; tableau 1 -----	1-6,14
X	US 5 618 863 A (D ERRICO JOHN J [US] ET AL) 8 avril 1997 (1997-04-08) revendications; exemple c4; tableau 4 -----	1-7,14
X	US 2006/183833 A1 (WONG BERT C [US] ET AL) 17 août 2006 (2006-08-17) alinéas [0003], [0008], [0025]; exemple 1 ----- -/-	1-7,14
☒ 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 15 avril 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 22/04/2013
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 Frison, Céline

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 99/61243 A1 (DU PONT [US]; FUGIEL RICHARD ANTHONY WALTER [US]; TURNBULL JOHN W [US]) 2 décembre 1999 (1999-12-02) page 2, ligne 1-19 page 3, ligne 1-8; exemples -----	1-7,14
A	US 6 979 499 B2 (WALCK SCOTT D [US] ET AL) 27 décembre 2005 (2005-12-27) cité dans la demande le document en entier -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050369

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0517114	A1	09-12-1992	DE	69228776 D1	06-05-1999
			DE	69228776 T2	22-07-1999
			EP	0517114 A1	09-12-1992
			JP	3211261 B2	25-09-2001
			JP	H04362046 A	15-12-1992

EP 0396349	A2	07-11-1990	DE	69022472 D1	26-10-1995
			DE	69022472 T2	18-04-1996
			EP	0396349 A2	07-11-1990
			JP	2875547 B2	31-03-1999
			JP	H02293356 A	04-12-1990
US	5372887 A	13-12-1994			

US 5618863	A	08-04-1997	AT	247688 T	15-09-2003
			CA	2250411 A1	02-10-1997
			CN	1219184 A	09-06-1999
			CZ	9803076 A3	17-03-1999
			DE	69724242 D1	25-09-2003
			DE	69724242 T2	27-05-2004
			EP	0889932 A1	13-01-1999
			ES	2205186 T3	01-05-2004
			JP	3722841 B2	30-11-2005
			JP	2000507302 A	13-06-2000
			KR	20000005006 A	25-01-2000
			US	5618863 A	08-04-1997
			WO	9735915 A1	02-10-1997

US 2006183833	A1	17-08-2006	AUCUN		

WO 9961243	A1	02-12-1999	AU	7594298 A	13-12-1999
			CA	2330071 A1	02-12-1999
			DE	69809801 D1	09-01-2003
			DE	69809801 T2	24-07-2003
			EP	1094939 A1	02-05-2001
			JP	4115086 B2	09-07-2008
			JP	2002516201 A	04-06-2002
WO	9961243 A1	02-12-1999			

US 6979499	B2	27-12-2005	AU	2002247002 A1	30-07-2002
			US	2002120916 A1	29-08-2002
			US	2004070551 A1	15-04-2004
			US	2006066508 A1	30-03-2006
			WO	02058402 A2	25-07-2002
