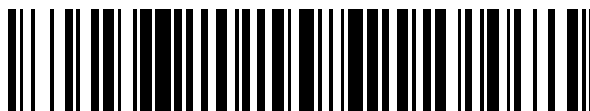


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 866**

51 Int. Cl.:

C03C 27/12 (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08L 29/14 (2006.01)
G02B 27/01 (2006.01)
C09D 11/00 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2011** **E 11801795 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014** **EP 2646387**

54 Título: **Vidrio laminado para sistema de visualización de cabeza alta**

30 Prioridad:

03.12.2010 FR 1060081

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.11.2014

73 Titular/es:

SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)
18 avenue d' Alsace
92400 Courbevoie, FR

72 Inventor/es:

SABLAYROLLES, JEAN;
DEKONINCK, ALEXANDRA y
LABROT, MICHAEL

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 522 866 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Vidrio laminado para sistema de visualización de cabeza alta

La presente invención se refiere al sector de los sistemas de visualización proyectados sobre pantallas de tipo transparente, en particular los parabrisas para automóvil o las vidrieras para edificios.

5 Muy particularmente, aunque no se limite a ello, la presente invención se refiere al sector de los sistemas de visualización llamados de cabeza alta, denominados en la técnica HUD o Head Up Display. Tales sistemas son especialmente útiles en las cabinas de avión, los trenes pero hoy en día igualmente en los vehículos automóviles de particulares (coches, camiones, etc.).

10 En tales sistemas, el acristalamiento está constituido generalmente por una estructura sandwich, que de la forma más sencilla comprende dos láminas de material resistente tales como láminas de vidrio. Las láminas de material resistente están unidas entre sí por una hoja intercalada termoconformable que comprende o está constituida lo más frecuentemente por polivinilbutiral (PVB).

15 Tales sistemas de visualización de cabeza alta, que permiten mostrar informaciones proyectadas sobre un acristalamiento, que se reflejan hacia el conductor u observador, ya son conocidos. Estos sistemas permiten especialmente informar al conductor del vehículo sin que éste aleje su vista del campo de visión delante del vehículo, lo que permite aumentar grandemente la seguridad. El conductor percibe una imagen virtual que se sitúa a una cierta distancia detrás del parabrisas.

20 De la manera más clásica, se obtiene una imagen de este tipo proyectando una información sobre un parabrisas que tiene una estructura laminada, es decir en forma de dos láminas de vidrio y de una hoja intercalada de material plástico. Sin embargo, el conductor observa entonces una imagen doble: una primera imagen reflejada por la superficie del parabrisas orientada hacia el interior del habitáculo y una segunda imagen por reflexión de la superficie exterior del parabrisas, estando ligeramente desplazadas estas dos imágenes una en relación a la otra. Este desplazamiento puede perturbar la visión de la información. Para paliar este problema, se puede citar la solución propuesta en la patente US 5,013,134, en la cual se describe un sistema de visualización de cabeza alta
25 utilizando un parabrisas laminado formado por dos láminas de vidrio y de una hoja intercalada de polivinilbutiral (PVB), cuyas dos caras exteriores no son paralelas sino en forma de cuña, de manera que la imagen proyectada por una fuente de información y reflejada por la cara del parabrisas orientada hacia el habitáculo está prácticamente superpuesta a la misma imagen procedente de la misma fuente reflejada por la cara del parabrisas orientada hacia el exterior. Para suprimir la imagen doble, clásicamente se realiza un acristalamiento laminado en forma de cuña utilizando una hoja intercalada cuyo espesor decrece desde el borde superior del acristalamiento hacia el borde inferior. Sin embargo, es necesario que el perfil del PVB sea muy regular y no presente variaciones de espesor, puesto que éstas se transmiten en el transcurso de la ensambladura sobre el parabrisas y conducen a variaciones locales de ángulo.

35 Alternativamente, en la patente US 6,979,499 B2 se ha propuesto enviar un haz incidente de longitud, de onda apropiada, sobre luminóforos directamente integrados en el acristalamiento, susceptibles de responder a la excitación por la emisión de una radiación luminosa en el campo de la luz visible. De esta manera, una imagen real y ya no virtual se forma directamente sobre el parabrisas. Esta imagen es además visible por todos los pasajeros del vehículo. La patente US 6,979,499 B2 describe en particular un acristalamiento laminado con una hoja intercalada de tipo polivinilbutiral (PVB) cuyas dos caras exteriores son paralelas y en la cual se ha incorporado una capa de
40 luminóforos. Los luminóforos se eligen en función de la longitud de onda de la radiación de excitación incidente. Esta longitud de onda puede estar en el campo del ultravioleta o del IR. Los luminóforos, bajo esta radiación incidente, reemiten una radiación en el campo del visible. Se habla entonces de baja conversión (down conversion) cuando la radiación incidente es la UV y de alta conversión (up conversion) cuando la radiación incidente es la IR. Según este documento, una construcción de este tipo permite restituir directamente sobre el parabrisas o el acristalamiento una
45 imagen de no importa qué objeto. Según esta divulgación, los materiales luminóforos se depositan sobre el conjunto de una superficie principal de una de las hojas que constituyen el acristalamiento laminado (PVB o vidrio) en forma de una capa continua que comprende varios tipos de luminóforos. La imagen buscada se obtiene por la excitación selectiva de un área determinada de la capa de luminóforo. La localización de la imagen y su forma se obtienen por medio de una fuente de excitación pilotada y modulada por medios exteriores.

50 Sin embargo, experiencias dirigidas por el solicitante mostraron que tales dispositivos HUD, que incorporan luminóforos en el conjunto del acristalamiento, se caracterizan por una luminancia demasiado débil bajo una fuente de excitación UV convencionalmente no focalizada. Además, la concentración de los luminóforos está limitada por el valor del desenfoque del parabrisas que no debe ser demasiado elevado para no dañar la visión del conductor.

55 En particular, parece ser que la intensidad luminosa obtenida con tales dispositivos sigue siendo aún muy insuficiente cuando la luminosidad exterior es fuerte y, de manera general, en visión diurna, puesto que no sobrepasa algunas decenas de candelas. Típicamente, se ha medido en un sistema de tipo «HUD» clásico, es decir que funciona únicamente según los principio de la reflexión, que una radiación monocromática era visible por un observador, por ejemplo a nivel de la zona de visión del conductor de un vehículo, si la luminancia era del orden de

varias centenas de cd/m^2 , en especial notablemente superior a 500 cd/m^2 , incluso 1000 cd/m^2 , en condiciones normales de iluminación exterior, de día, del parabrisas.

Para obtener una intensidad luminosa de este tipo, es posible utilizar fuentes de excitación que generen una luz UV concentrada y dirigida, suministrada por fuentes más específicas de tipo diodo láser. Por concentrada se entiende en el sentido de la presente descripción que la potencia por superficie, a nivel del acristalamiento, del haz suministrado por la fuente generadora es superior a 120 mW.cm^{-2} y está comprendido preferentemente entre 200 mW.cm^{-2} y $20.000 \text{ mW.cm}^{-2}$, comprendido incluso entre 500 mW.cm^{-2} y $10.000 \text{ mW.cm}^{-2}$. Sin embargo, la utilización de tales fuentes no se puede considerar más que para potencias que permanezcan limitadas, con el fin de evitar los problemas ligados a la peligrosidad del haz, especialmente en el exterior del vehículo. En particular, trabajando con una longitud de onda inferior a 410 nm , se puede evitar el paso de la mayor parte de la radiación láser hacia el exterior, puesto que en estas longitudes de onda el PVB absorbe fuertemente la radiación UV.

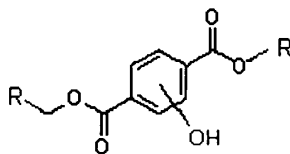
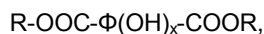
Otro problema primordial ligado a la utilización de fuentes concentradas de luz tipo láser se refiere a la elección del luminóforo utilizado: éste debe presentar un elevado rendimiento de conversión de la radiación incidente pero no se debe degradar bajo la radiación UV exterior ni sobre todo bajo la radiación UV concentrada incidente especialmente de tipo láser, con el fin de asegurar a la función de visualización una duración de vida conveniente.

En un acristalamiento de este tipo, que permite la visualización de informaciones directamente sobre su superficie, la elección del luminóforo parece ser también primordial y es necesariamente un compromiso entre las diferentes características y propiedades ligadas a una utilización de este tipo, entre las cuales :

- una fuerte luminancia asegurada por un buen rendimiento cuántico bajo la excitación UV incidente,
- una transparencia tal que el desenfoque (« niebla ») no sea superior a 2% y la transmisión luminosa sea superior a 70%,
- una compatibilidad química con la hoja termoplástica componente del acristalamiento,
- una coloración neutra, especialmente cuando está presente en gran concentración en el acristalamiento tal como, por ejemplo, la medida por el ensayo denominado índice de amarilleamiento "Yellowness Index" según la norma DIN 6167,
- una durabilidad máxima en los ensayos de envejecimiento por las radiaciones UV solares incidentes, tales como especialmente las medidas en el sector en el ensayo Arizona ® X,
- una durabilidad máxima en los ensayos de envejecimiento por radiación UV concentrada incidente, especialmente láser, tal como la medida especialmente por el tiempo observado antes de que la luminancia inicial, medida en cd/m^2 , sea reducida a la mitad.

Más detalladamente, la presente invención se refiere a un acristalamiento laminado para la visualización de informaciones de tipo parabrisas para automóviles o acristalamiento para edificios, que comprende un ensamblaje de al menos dos láminas transparentes de vidrio inorgánico o de un material orgánico resistente, unidas entre sí por una hoja intercalada de un material termoconformable o por hojas multicapas que incorporan un material intercalado de este tipo, caracterizándose dicho acristalamiento porque un material luminóforo de tipo hidroxitereftalato, combinado con un aditivo antioxidante, está integrado en dicha hoja intercalada, permitiendo dicha visualización.

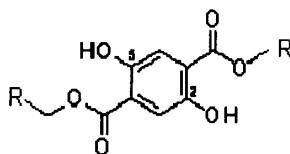
Se entiende por hidroxitereftalato un diéster derivado del ácido tereftálico que responde a la fórmula general :



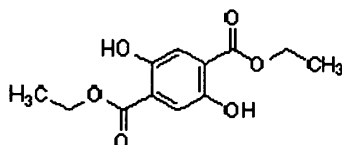
en la que

- Φ designa un núcleo bencénico sustituido con al menos un grupo hidroxilo OH,
- R es una cadena hidrocarbonada que comprende de 1 a 10 átomos, de preferencia de 1 a 5 átomos de carbono, en particular de 1 o 2 átomos de carbono, y
- x es igual a 1 ó 2

De preferencia, el grupo hidroxilo está en posición 2 y/o en posición 5 en el ciclo aromático. En particular, dicho luminóforo puede ser un dialquil-2,5-dihidroxitereftalato según la fórmula desarrollada :



- 5 De preferencia, dicho luminóforo es el dietil-2,5-dihidroxitereftalato $(HO)_2C_6H_2(CO_2CH_2CH_3)_2$, cuya longitud de onda de emisión es próxima a 450 nm :



Típicamente, en el acristalamiento según la invención el luminóforo de tipo tereftalato está disuelto en dicho material termoplástico.

- 10 Se ha descubierto de manera sorprendente, que no solo la elección de un luminóforo de este tipo conducía a duraciones de vida prolongadas bajo un haz de excitación concentrado de tipo láser o más radicalmente bajo condiciones de insolación clásicas, prolongándose aun más esta duración de vida por la utilización de un agente antioxidante, elegido preferentemente entre los compuestos siguientes:

Según un primer modo de realización, el aditivo antioxidante pertenece al grupo de las fenilaminas.

- 15 Especialmente, según este primer modo, el aditivo antioxidante pertenece al grupo de las difenilaminas. Por ejemplo, es una difenilamina tal como la comercializada por la sociedad CIBA bajo la referencia IRGANOX L57.

Según un segundo modo de realización, el aditivo antioxidante comprende al menos un ciclo bencénico que comprende al menos dos funciones OH.

Tales aditivos se eligen especial y ventajosamente del grupo constituido por los resorcinólicos, los pirocatecólicos, las hidroquinonas, los pirogalólicos o los floroglucinólicos.

- 20 Por resorcinólicos, se entienden los compuestos orgánicos que comprenden un ciclo bencénico sustituido con 2 funciones OH en posición 1 y 3, pudiendo estar eventualmente sustituidas o no las demás posiciones con otros grupos.

- 25 Por pirocatecólicos, se entienden los compuestos orgánicos que comprenden un ciclo bencénico sustituido con 2 funciones OH en posición 1 y 2, pudiendo estar eventualmente sustituidas o no las demás posiciones con otros grupos.

Por hidroquinonas, se entienden los compuestos orgánicos que comprenden un ciclo bencénico sustituido con 2 funciones OH en posición 1 y 4, pudiendo estar eventualmente sustituidas o no las demás posiciones con otros grupos.

- 30 Por pirogalólicos, se entienden los compuestos orgánicos que comprenden un ciclo bencénico sustituido con 3 funciones OH en posición 1, 2 y 3, pudiendo estar eventualmente sustituidas o no las demás posiciones con otros grupos.

Por floroglucinólicos se entienden los compuestos orgánicos que comprenden un ciclo bencénico sustituido con 3 funciones OH en posición 1, 3 y 5, pudiendo estar eventualmente sustituidas o no las demás posiciones con otros grupos.

- 35 Por ejemplo, el material termoconformable que constituye dicha hoja intercalada se elige del grupo de los PVB, de los PVC plastificados, del poliuretano PU o de los etilvinilacetatos EVA.

Preferentemente, el material termoconformable es el PVB.

- 40 Según un modo de realización posible, las láminas transparentes se unen entre si por una hoja multicapas que integra una intercalada de PVB, por ejemplo una hoja que comprende una sucesión de capas de PVB/PET/PVB, en la cual PET es el polietilentereftalato.

La invención se refiere, además, a un procedimiento de fabricación de un acristalamiento laminado según una de las realizaciones precedentes, en el cual la capa fina se deposita sobre la hoja termoplástica de tipo PVB por una técnica elegida entre las técnicas de serigrafado, las técnicas de tipo chorro de tinta o también las técnicas de tipo

offset, flexograbado o también heliograbado, en forma de una solución de un alcohol con un aglomerante de tipo PVB, después se efectúa el laminado del acristalamiento en autoclave.

La invención se refiere por último a un dispositivo de visualización de una imagen sobre un acristalamiento transparente, que comprende un acristalamiento laminado según una de las realizaciones precedentes y una fuente generadora de una radiación UV concentrada de tipo láser cuya radiación está comprendida entre 350 y 410 nm, dirigiéndose la radiación UV hacia la o las zonas del acristalamiento del luminóforo de tipo tereftalato y del aditivo antioxidante.

En el dispositivo de visualización, la fuente generadora de la radiación UV comprende típicamente al menos un diodo láser que emite una radiación de excitación UV cuya longitud de onda es inferior a 410 nm y preferentemente está comprendida entre 350 y 405 nm.

Por ejemplo, la potencia de superficie del haz procedente de la fuente generadora es superior a 120 mW.cm^{-2} y de preferencia está comprendida entre 200 mW.cm^{-2} y $20.000 \text{ mW.cm}^{-2}$, incluso está comprendida entre 500 mW.cm^{-2} y $10.000 \text{ mW.cm}^{-2}$.

De preferencia, el dispositivo de visualización comprende, además, medios para la modulación de la potencia de la fuente generadora de la radiación UV especialmente con el fin de adaptar la luminancia a las condiciones de iluminación exterior del acristalamiento, por ejemplo en función de las condiciones de insolación del acristalamiento.

Por ejemplo, los medios de modulación pueden definir al menos una potencia conveniente para una utilización de día y al menos una potencia inferior a la precedente y conveniente para una utilización de noche.

La invención y sus ventajas se entenderán mejor con la lectura del siguiente modo de realización de la invención, en relación con la única figura adjunta.

La figura adjunta permite ilustrar la invención y sus ventajas :

En esta figura se ha esquematizado un parabrisas y un dispositivo según la invención:

El parabrisas 1 se compone de dos láminas 2 y 9 típicamente de vidrio pero que igualmente podrían estar constituidas por hojas de material plástico resistente de tipo policarbonato. Entre las dos hojas se presenta una hoja intercalada plástica 3 tal como de PVB (polivinilbutiral), de PVC plastificado, PU o EVA o bien también una hoja termoplástica multicapas que incorpora por ejemplo PET (polietilentereftalato), en donde la sucesión de capas es por ejemplo PVB/PET/PVB.

Sobre al menos una parte de la cara interna de la hoja termoplástica intercalada 3 se han dispuesto antes de la laminación, es decir antes del ensamblaje de las diferentes hojas, partículas de un luminóforo orgánico de tipo tereftalato y el aditivo antioxidante según la invención.

Las partículas de luminóforo presentan una distribución de tamaños comprendida mayoritariamente entre 1 y 100 micras. Por mayoritariamente se entiende que más de 90% de las partículas que componen el polvo comercial tienen un diámetro comprendido entre 1 y 100 micras. De manera preferida, las partículas del luminóforo de tipo tereftalato/aditivo antioxidante sufren un tratamiento previo que favorecen su impregnación en la hoja termoplástica de PVB. Más detalladamente, las partículas se revisten previamente con un aglomerante de PVB.

Una fuente láser 4 que emite una radiación luminosa de excitación se utiliza para enviar una radiación concentrada incidente 7 de longitud de onda próxima a 400 nm. El luminóforo de tipo tereftalato 10, disuelto de forma molecular en la hoja termoplástica intercalada 3, presenta un fuerte coeficiente de absorción de la radiación incidente. Éste remite a continuación una radiación en el campo visible, es decir una radiación próxima a 450 nm con un rendimiento superior a 80%.

La radiación visible emitida por el luminóforo se puede observar entonces directamente por el ojo 5 del conductor, que visualiza así el objeto sobre el parabrisas sin tener que alejar la vista de la carretera. De esta manera, se puede materializar directamente una imagen sobre un parabrisas laminado sin necesitar adaptar la estructura de éste, por ejemplo el espesor de la hoja intercalada, lo que permite una fabricación económica de los sistemas HUD.

La fuente utilizada para generar la radiación concentrada es por ejemplo una fuente UV de tipo fuente UV láser. Por ejemplo, pero no de forma limitada, es de tipo láser de sólido, diodo láser de semiconductores, láseres de gas, láseres de colorante, láseres de excímero. De manera general, cualquier fuente conocida que genere un flujo concentrado y dirigido de una radiación UV en el sentido de la presente invención puede ser utilizado como fuente de excitación según la invención.

Según un modo de realización posible, es posible utilizar un proyector DLP para modular la onda de excitación según el modo descrito en la patente US 2005/231652, párrafo [0021]. Es igualmente posible según la invención utilizar como fuente de excitación UV un dispositivo tal como el descrito en la patente US2004/0232826, especialmente tal como el descrito en conexión con la figura 3.

La deposición del luminóforo (y del aditivo antioxidante) sobre la hoja de PVB se puede realizar por ejemplo por técnicas de serigrafía, por técnicas de tipo chorro de tinta o también por técnicas de tipo offset, flexograbado o heliograbado.

5 Según otra vía posible, la deposición del luminóforo (y del aditivo antioxidante) sobre la hoja de PVB se puede realizar por pulverización (esprai). Según un ejemplo de realización de esta técnica, en la solución inicial se practica una atomización neumática con tamaños de gotas centradas entre 50 y algunas centenas de micrómetros. Las presiones de las utilizaciones se sitúan generalmente entre 3 y 6 bar. El caudal de líquido está comprendido típicamente entre 10 y 100 mL/min. La distancia de la muestra a la boquilla está comprendida, por ejemplo, entre 5 y 30 cm.

10 Alternativamente, la deposición por una de las técnicas precedentes se puede efectuar por disolución o dispersión de las partículas de luminóforos en al menos una matriz que se elige para facilitar la incorporación y disolución muy rápida del luminóforo y del aditivo en la hoja termoplástica, especialmente durante el paso por el autoclave, que permite el ensamblaje del acristalamiento laminado. Aglomerantes a base de PVB u de otros materiales plásticos de tipo PMMA han mostrado ser particularmente cualificados para una función de este tipo.

15 Se ha puesto de manifiesto que los luminóforos 10 de la familia de los tereftalatos y el aditivo antioxidante podían ser incorporados así en la hoja plástica de PVB de manera suficientemente íntima para que su presencia no pueda ser detectada por las técnicas clásicas de microscopía luminosa. Sin que esto pueda ser interpretado como una teoría cualquiera, una explicación posible sería que las moléculas de tereftalato/antioxidante están enteramente disueltas en la hoja de PVB después del paso por el autoclave, es decir que se encuentran allí al final en forma de moléculas individualizadas en el material plástico.

Ciertamente, en razón de este fenómeno se ha descubierto por el solicitante que en el marco de una aplicación de visualización de una imagen a través de un acristalamiento transparente, la utilización de luminóforos de tipo tereftalato permite responder eficazmente a los imperativos siguientes, necesarios para una aplicación de este tipo :

a) una nitidez de la imagen aceptable,

25 b) una intensidad de luminiscencia suficiente para que sea observable por el conductor,

c) un desenfoque engendrado por la aplicación de la capa sobre el parabrisas, medida según la norma Ansi Z26.1 1996, inferior a 2% hasta incluso inferior a 1%,

d) una transmisión luminosa superior a 70% y de preferencia superior a 75%.

30 Además, tal como se ilustra por los ejemplos siguientes, los luminóforos de tipo tereftalato mostraron propiedades de durabilidad a la radiación UV solar incidente y a la radiación UV de excitación, especialmente láser, muy superior a otros luminóforos orgánicos o inorgánicos.

El modo de realización que precede, evidentemente no es de ningún modo limitativo de la presente invención, bajo ninguno de los aspectos precedentemente descritos.

Ejemplos:

35 Los ejemplos siguientes permiten ilustrar un ejemplo de realización de un parabrisas laminado que comprende el luminóforo según la invención y sus ventajas:

40 Primero se ha sintetizado un parabrisas laminado que comprende la sucesión de dos láminas de vidrio unidas por una hoja intercalada de PVB con espesor de 760 micras. El ensamblaje se ha realizado según técnicas bien conocida por el experto. Previamente a la laminación, se ha depositado una capa de luminóforo según un cuadrado de 10 x 10 cm. El luminóforo se eligió entre diferentes polvos de luminóforos bien conocidos para absorber fuertemente en el campo de los UV, tal como se indica en la tabla 1 siguiente. El luminóforo se incorporó en el acristalamiento por una técnica clásica de serigrafía. El luminóforo se depositó sobre la cara interior 2 de la hoja de vidrio, sobre la cara girada hacia la hoja de PVB antes de la etapa de ensamblaje (véase figura). Sin salir del marco de la invención, el luminóforo se puede depositar igualmente sobre la cara interior de PVB.

45 Más detalladamente, previamente se realiza una dilución del luminóforo en un aglomerante de tipo PVB. La dilución se ajusta para la obtención final de una concentración de luminóforo de 1 % en masa de pigmento en relación a la masa de aglomerante. Por regla general, el aglomerante contiene un diluyente a base de etanol o de otros disolventes con el fin de optimizar la viscosidad para la deposición por serigrafía. Los ensayos efectuados por el solicitante demostraron que era posible trabajar con concentraciones que van de 0,1% a 10% en masa de pigmento en un diluyente, dando sin embargo concentraciones de 0,5 a 5% los mejores compromisos entre la resultante del desenfoque obtenido y la luminiscencia observada. Las mezclas se serigrafían a continuación sobre la hoja de vidrio según las técnicas clásicas. El espesor de la capa inicial depositada por serigrafía, que incorpora el luminóforo en la mezcla PVB/etanol, es de aproximadamente 10 a 40 micras.

A continuación, se deja evaporar el disolvente, después se realiza el laminado entre las dos láminas de vidrio y la hoja de PVB según las técnicas en autoclave, clásicas del sector. Se obtiene así un parabrisas tal como el descrito en la figura.

- 5 En los diferentes acristalamientos obtenidos, se midieron los parámetros característicos de la aplicación, tal como los descritos precedentemente, según los protocolos siguientes:

El desenfoque se midió según la norma automóvil Ansi Z26.1 (1996).

La resistencia al calor del acristalamiento se realizó conforme al ensayo descrito en la norma europea ECE R43 A3/5.

- 10 La durabilidad a las radiaciones UV solares incidentes fue medida por el ensayo Arizona® que consiste en exponer el acristalamiento a una radiación emitida por una lámpara de arco de xenón para simular la radiación solar según la norma ISO 4892 (parte 2) a una temperatura de 90°C. Una exposición de este tipo permite un envejecimiento acelerado del luminóforo. La medida del tiempo necesario para que la luminancia inicial se reduzca a la mitad permite estimar y comparar directa y simplemente las propiedades de durabilidad de los diferentes luminóforos ensayados bajo la radiación solar.

- 15 La coloración del acristalamiento se midió por el ensayo denominado « Yellowness Index »(índice de amarilleamiento) según la norma DIN 6167, después de 400 horas de exposición del acristalamiento al ensayo Arizona anteriormente descrito.

La durabilidad a una radiación láser UV de excitación se midió según el método siguiente :

- 20 Un haz láser de intensidad de potencia 200 mW y longitud de onda igual a 405 nm se dirigió directamente sobre la parte del acristalamiento que comprende la capa de luminóforo, sobre una superficie de aproximadamente 2 mm². Un luminancímetro se dirigió hacia el "spot" (anuncio) de luz emitido y de forma continua se mide la luminancia en cd/m².

Se mide así :

- 25 • la luminancia monocromática inicial de la radiación de emisión, juzgándose suficiente una luminancia monocromática del orden de varias centenas de cd/m² para que el "spot" sea perfectamente visible por el conductor que mira la carretera en condiciones normales de insolación, tal como se ha descrito anteriormente,
- la longitud de onda máxima de la radiación emitida y el color observado por el conductor del vehículo, por ejemplo,
- 30 • el tiempo necesario para que la luminancia inicial sea reducida a la mitad, siendo este valor caracterizante según la invención de la durabilidad del luminóforo bajo la radiación concentrada incidente.

- 35 La iluminación continua de un "spot" de pequeño tamaño e inmóvil conduce a una degradación rápida del luminóforo y, por tanto, a una disminución rápida de su luminancia. Este severo método permite obtener un envejecimiento acelerado del luminóforo, al tiempo que conserva la longitud de onda del haz de excitación final, pero está muy alejado de las condiciones normales de utilización, para las cuales la duración de vida del luminóforo será evidentemente mucho más larga. El objeto de tal envejecimiento acelerado es por lo tanto obtener una discriminación rápida de los luminóforos en la aplicación requerida.

El conjunto de resultados observados se indican en la tabla1 :

Tabla 1

Naturaleza del luminóforo	BAM (mineral)*	Lum 1 (Rojo):** Eu(TPBDTFA) ₃ Phen	Lum 2: β-quinoftalona	Lum 3: Naftalimida***	Lum 4: Dietil (2,5-dihidroxi) tereftalato
Índice de amarilleamiento [DIN 6167] tras 400h	-	Amarilleamiento	Sin amarilleamiento	Amarilleamiento	Sin amarilleamiento
Resistencia al calor (ECE R43 A3/5)	-	No conforme (amarilleamiento)	conforme	conforme	conforme
Desenfoque (niebla) (%) (Ansi Z26.1 (1996))	> 5	0,80	0,47	0,70	0,79
Durabilidad bajo radiación UV (Arizona)	-	15 horas	27 horas	1600 horas	1600 horas
λ máxima de emisión (nm) bajo haz láser (405 nm, 200 mW)	450 nm	620 nm	520 nm	430 nm	450 nm
Color percibido	Azul	Rojo	Verde	Azul-violeta	Azul
Luminancia inicial bajo haz láser (405 nm, 200 mW)	<30 Cd/m ²	>500 Cd/m ²	>500 Cd/m ²	~ 1800 Cd/m ²	~ 4700 Cd/m ²
Durabilidad bajo excitación láser (405 nm, 200 mW)	-	1,5 horas	15 minutos	21 horas	49 horas

* BAM : BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺

**Eu(TPBDTFA)₃Phen : TPBDTFA = 1-(4'-(5-(4-terc-butilfenil)-1,3,4-oxadiazol-2- il)bifenil-4-il)-4,4,4-trifluorobutano-1,3-diona fen = (1,10-fenantrolina)

*** 4,5-dimetiloxi-N-(2-etilhexil)naftalimida

Los resultados indicados en la tabla 1 muestran que los luminóforos inorgánicos no permiten obtener sustancias suficientemente transparentes para la aplicación, siendo el desenfoque superior a 5% en todos los ensayos efectuados, mientras que la luminancia es muy inferior a la observada para los luminóforos orgánicos.

Entre los luminóforos orgánicos, se ve que los luminóforos convencionalmente conocidos por su fuerte luminiscencia bajo excitación UV presentan durabilidades extremadamente bajas bajo un haz de excitación concentrado de tipo láser o más radicalmente bajo condiciones de insolación clásicas. El luminóforo según la invención, de tipo hidroxitereftalato, presenta las mejores propiedades de durabilidad que permiten apuntar a aplicaciones de tipo HUD, bajo un haz incidente concentrado, especialmente láser.

En un segundo tiempo, diferentes aditivos antioxidantes se añadieron al luminóforo dietil-(2,5-dihidroxi)tereftalato anteriormente descrito. Éstos se eligieron entre la familia de los polifenoles (derivados fenólicos, resorcinólicos, pirocatecólicos, pirogalólicos o floroglucinólicos) y las fenilaminas (por ejemplo difenilamina).

El luminóforo se incorporó esta vez en el acristalamiento por una técnica clásica de espray. El luminóforo se depositó, previamente al ensamblaje sobre la cara de la lámina de PVB situada durante el ensamblaje, del lado de la hoja de vidrio interior 2.

Más detalladamente, previamente se realiza una dilución al 1% en masa del luminóforo en un diluyente a base de tetrahidrofurano (THF) con objeto de optimizar la viscosidad para la deposición por espray. Un aglomerante tal como el PVB se puede añadir igualmente respetando sin embargo la condición necesaria de una viscosidad suficientemente baja para permitir la deposición por espray. Los ensayos efectuados por el solicitante demostraron que era posible trabajar a concentraciones que van de 0,1% a 10% en masa de pigmento en un diluyente, dando sin embargo concentraciones de 0,5 a 5% los mejores compromisos entre la resultante del desenfoque obtenido y la luminiscencia observada. Según un modo de realización, el antioxidante utilizado para la aplicación es una octil/butil di-fenilamina (IRGANOX L57, CIBA/BASF). La concentración de antioxidante es aproximadamente 1% en masa de la solución a depositar. Según la invención, la relación entre las cantidades en masa de luminóforo y de antioxidante puede estar comprendida entre 5 partes para 1 y 1 parte para 5. Más clásicamente, se utiliza una relación en masa de 1 para 1.

Las mezclas se depositan después por espray sobre la hoja de PVB, según las técnicas clásicas. La deposición se ajusta de manera que la concentración de luminóforo en el producto acabado sea próxima a 0,5% en masa. De manera general, la concentración de luminóforo se puede situar según la invención entre 0,5 y 15 g/m² (0,07% y 2% en masa), preferentemente entre 1 y 6 g/m² (0,1% y 0,8% en masa). La concentración de antioxidante está comprendida entre 0,01% y 1,5%, preferentemente entre 0,5% y 1%.

A continuación se deja evaporar el disolvente, después se realiza el laminado entre las dos láminas de vidrio y la hoja de PVB según las técnicas en autoclave clásicas del sector. Se obtiene así un parabrisas como el descrito en la figura, o bien como el de los ejemplos precedentes.

En los diferentes acristalamientos obtenidos, se midieron los parámetros característicos de la aplicación, según los protocolos descritos anteriormente :

El desenfoque se midió según la norma automóvil Ansi Z26.1 (1996).

La resistencia al calor del acristalamiento se realizó conforme al ensayo descrito en la norma europea ECE R43 A3/5.

La durabilidad a las radiaciones UV solares incidentes se midió por el ensayo Arizona ®.

La coloración del acristalamiento se midió por el ensayo denominado « Yellowness Index »(índice de amarilleamiento) según la norma DIN 6167, después de 400 horas de exposición del acristalamiento al ensayo Arizona anteriormente descrito.

La durabilidad a una radiación láser UV de excitación se midió según el método siguiente :

Un haz láser de intensidad de potencia 100 mW y longitud de onda igual a 405 nm se dirigió directamente sobre la parte del acristalamiento que comprende la capa de luminóforo, sobre una superficie de aproximadamente 5 x 5 mm². La distancia comprendida entre el láser y el vidrio durante este ensayo es de 58 cm. Un luminancímetro se dirigió hacia el "spot" de luz emitido y se mide de forma continua la luminancia en cd/m². Los resultados obtenidos se indican en la tabla 2 :

Tabla 2

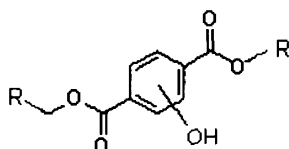
Concentración de luminóforo	3,5g/m ²	3,5g/m ²
Antioxidante : Irganox L57 (octil/butil difenil amina)	-	3,8 g/m ²
Índice de amarilleamiento [DIN 6167] tras 400h	Sin amarilleamiento	Sin amarilleamiento
Resistencia al calor (ECE R43 A3/5)	conforme	conforme
Desenfoque (niebla) (%) (Ansi Z26.1 (1996))	0,79	0,8
Durabilidad bajo radiación UV (Arizona)	- 16% después de 3000h	- 5% después de 3000h
λ máxima de emisión (nm) bajo haz láser (405 nm, 100 mW)	450 nm	450 nm
Color percibido	Azul	Azul
Luminancia inicial bajo haz láser (405 nm, 100 mW)	~ 1000 Cd/m ²	~ 1000 Cd/m ²
Durabilidad bajo excitación láser (405 nm, 100 mW)	50% después de 1000h	- 50% después de 3000h

Los resultados referidos en la tabla 2 muestran que es posible mejorar aún más la durabilidad del luminóforo de tipo hidroxitereftalato por el empleo conjunto de un aditivo de tipo antioxidante, en particular de tipo de los que responden a la fórmula anteriormente descrita.

REIVINDICACIONES

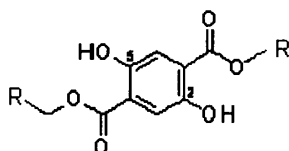
1. Acristalamiento laminado para la visualización de informaciones, de tipo parabrisas para automóviles o acristalamiento para edificios, que comprende un ensamblaje de al menos dos láminas transparentes de vidrio inorgánico o de un material orgánico resistente, unidas entre sí por una hoja intercalada de material termoconformable o por hojas multicapas que incorporan un material intercalado de este tipo, caracterizándose dicho acristalamiento porque un material luminóforo de tipo hidroxitereftalato, en combinación con un aditivo antioxidante, está integrado en dicha hoja intercalada, permitiendo dicha visualización.

2. Acristalamiento laminado según la reivindicación 1, en el cual dicho luminóforo es un hidroxialquiltereftalato $R-OOC-\Phi(OH)_x-COOR$, de fórmula desarrollada



en la cual Φ designa un núcleo bencénico sustituido con al menos un grupo hidroxilo (OH), R es una cadena hidrocarbonada que comprende de 1 a 10 átomos y x es igual a 1 o 2.

3. Acristalamiento laminado según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual dicho luminóforo es un dialquil 2-5 dihidroxitereftalato que responde a la forma desarrollada :



4. Acristalamiento laminado según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual dicho luminóforo es el dietil-2,5-dihidroxitereftalato.

5. Acristalamiento laminado según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el aditivo antioxidante pertenece al grupo de las fenilaminas.

6. Acristalamiento laminado según la reivindicación precedente, en el cual el aditivo antioxidante pertenece al grupo de las difenilaminas.

7. Acristalamiento laminado según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el aditivo antioxidante comprende al menos un ciclo bencénico que comprende al menos dos funciones OH.

8. Acristalamiento laminado según la reivindicación precedente, en el cual el aditivo antioxidante pertenece al grupo de los resorcinólicos.

9. Acristalamiento laminado según la reivindicación 7, en el cual el aditivo antioxidante pertenece al grupo de los pirocatecólicos.

10. Acristalamiento laminado según la reivindicación 7, en el cual el aditivo antioxidante pertenece al grupo de las hidroquinonas.

11. Acristalamiento laminado según la reivindicación 7, en el cual el aditivo antioxidante pertenece al grupo de los pirogalólicos.

12. Acristalamiento laminado según la reivindicación 7, en el cual el aditivo antioxidante pertenece al grupo de los floroglucinólicos.

13. Acristalamiento laminado según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el material termoconformable que constituye dicha hoja intercalada se elige del grupo de los PVB, de los PVC plastificados, del poliuretano PU o del etilenvinilacetato EVA.

14. Dispositivo de visualización de una imagen sobre un acristalamiento transparente, que comprende un acristalamiento laminado según una de las reivindicaciones precedentes y una fuente generadora de una radiación UV concentrada de tipo láser cuya radiación está comprendida entre 350 y 410 nm, dirigiéndose la radiación UV hacia la o las zonas del acristalamiento que comprende la capa de luminóforo de tipo hidroxitereftalato.

FIGURA 1

