(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 1 812 355 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
07.04.2010 Patentblatt 2010/14

(21) Anmeldenummer: **05801758.3**

(22) Anmeldetag: **18.10.2005**

(51) Int Cl.:
C03C 17/00 *(2006.01)* ***G03G 9/09*** *(2006.01)*
G03G 9/097 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2005/011180

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2006/048116 (11.05.2006 Gazette 2006/19)

(54) **ELEKTROFOTOGRAFISCH VERARBEITBARER TONER**

ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

TONER ELECTROPHOTOGRAPHIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **08.11.2004 DE 102004054132**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.08.2007 Patentblatt 2007/31

(73) Patentinhaber: **Asahi Glass Co., Ltd.**
Tokyo 100-8405 (JP)

(72) Erfinder:
- **SCHULTHEIS, Bernd**
  55270 Schwabenheim (DE)
- **KÖBRICH, Holger**
  65439 Flörsheim (DE)
- **REHOREK, Detlef, Helmut, Josef**
  NL-6307 PG Scheulder (NL)

(74) Vertreter: **Fleck, Hermann-Josef**
Klingengasse 2
71665 Vaihingen/Enz (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-03/058351 DE-A1- 10 336 352

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 812 355 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen elektrofotografisch verarbeitbarer Toner mit Tonerteilchen, die ein Matrixmaterial aufweisen, wobei die Tonerteilchen zumindest teilweise eine erste Glasflusskomponente aufweisen, die eine erste Schmelztemperatur besitzen.

[0002] Aus der WO 03/058351 A1 ist ein Toner bekannt, der einen Glasfluss als Bestandteil aufweist. Der Glasfluss ist dabei so gestaltet, dass der Toner sich zum Bedrucken von Spezialgläsern wie beispielsweise Glaskeramiken, eignet.

[0003] Aus dem Stand der Technik sind auch Glasgegenstände bekannt, die eine angerauhte Oberfläche aufweisen. Diese wird zum Beispiel durch Sandstrahlen oder mittels einer Ätzung gebildet und bietet dann einen besonderen optischen Effekt. Anstelle der mechanischen Bearbeitung der Oberfläche werden vereinzelt auch Sieb-Druckverfahren eingesetzt, bei denen eine Farbe auf die Oberfläche des Glassubstrats aufgerakelt wird. Die Farbe bildet nach deren Aushärtung/Einbrennen eine Schicht auf dem Glas, die den Eindruck einer bearbeiteten Glasoberfläche nachstellt. Beim Sieb-Druckverfahren muss für jedes Dekor ein entsprechendes Sieb hergestellt werden, so dass eine indivuduelle Bedruckung nicht ohne Weiteres durchgeführt werden kann.

[0004] Es ist Aufgabe der Erfindung mit einem Toner auf einfache Weise eine transluzente Struktur auf einer Glasoberfläche erzeugt werden kann.

[0005] Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass zumindest ein Teil der Tonerteilchen eine zusätzliche zweite Glasflusskomponente aufweist, deren Schmelztemperatur größer ist, als die der ersten Glasflusskomponente.

[0006] Die unterschiedlichen Schmelztemperaturen der beiden Glasflusskomponenten ermöglicht es, die niedrig schmelzende Glasfluss-Komponente beim Einbrand weitgehend aufzuschmelzen. Die Glasflusskomponente mit dem höheren Schmelzpunkt wird unter Vermittlung der ersten, aufgeschmolzenen Glasflusskomponente an das Glassubstrat angebunden. Sie schmilzt nicht oder unvollständig auf. Dabei bilden sich im Übergangsbereich zwischen der aufgeschmolzenen und der nicht geschmolzenen Glasflusskomponente optische Übergänge, an denen das Licht gebrochen wird. Die nicht geschmolzenen beziehungsweise teilaufgeschmolzenen Glasflusspartikel bilden somit Streulichtzentren. Mit dem erfindungsgemäßen Toner lassen sich damit transluzente Schichten auf einfache Weise individuell auf der Oberfläche des Glassubstrates erzeugen.

[0007] Gemäß einer möglichen Erfindungsausgestaltung kann es vorgesehen sein, dass die Tonerteilchen zumindest teilweise eine erste Glasflusskomponente aufweisen, die eine erste Schmelztemperatur besitzen, wobei die Glasflusspartikel der ersten Glasflusskomponente eine erste Größenverteilung und die Glasflusspartikel der zweiten Glasflusskomponente eine zweite Größenverteilung aufweisen und wobei die Größenverteilung der ersten Glasflusskomponente eine geringere mittlere Größe aufweist, als die der zweiten Größenverteilung. Bei dieser Ausführungsvariante werden die vorerwähnten Streulichtzentren über einen gesteuerten Aufschmelzprozess generiert. Dabei nutzt man aus, dass die kleinen Glasflusspartikel in der Regel schneller aufschmelzen, als die größeren. Über eine Temperatur-Zeitgesteuerte Prozessführung kann erreicht werden, dass die "großen" Glasflussteile nicht vollständig aufschmelzen. Dabei können dann auch die Glasflusskomponenten aus dem gleichen Material bestehen.

[0008] Bevorzugterweise ist für die Zusammensetzung der Glasflusskomponente eine bimodale Größenverteilung vorgesehen.

[0009] Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltungsvariante der Erfindung ist es vorgesehen, dass die Glasflusskomponenten auf schwermetallfreien Gläsern, insbesondere Pb- und /oder Cd-freien Gläsern, basieren. Der Toner ist damit frei von umweltbelastenden Stoffen. Dies ist auch aus arbeitsschutz-technischen Belangen von Vorteil.

[0010] Dabei kann es vorgesehen sein, dass die Glasflusskomponenten auf Zink-Borosilikatglas basieren. Dieser Glasfluss liegt als kostengünstiges Ausgangsmaterial vor, das sich insbesondere bei der Beschichtung von Glaskeramiken und vorgespannten Spezialgläsern bestens zur Dokumentation eignet.

[0011] Wenn ein farbiges Sandstrahl-, Ätzimitat- oder dergleichen -dekor geschaffen werden soll, kann es erfindungsgemäß vorgesehen sein, dass mindestens eine der Glasflusskomponenten aus einem eingefärbten Glas besteht. Dabei können fein verteilte Metalle, beispielsweise als Nanopartikel oder färbende Metall-Ionen im Glasfluss enthalten sein.

[0012] In bevorzugter Weise ist es vorgesehen, dass die erste Glasflusskomponente eine Schmelztemperatur >500°C und die zweite Glasflusskomponente eine Schmelztemperatur > 550°C aufweist, insbesondere dass die erste Glasflusskomponente eine Schmelztemperatur im Bereich zwischen 600 bis 650°C und die zweite Glasflusskopmonente im Bereich zwischen 650 bis 700°C aufweist. Abhängig von der Ausbrandststeuerung kann dabei die Differenz zwischen den beiden Schmelztemperaturen so gewählt werden, dass ausreichend sicher ein vollständiges Aufschmelzen der zweiten Glasflusskomponente verhindert ist.

[0013] Bei den erfindungsgemäß verwendbaren Tonern ist es von Bedeutung, dass ein Matrixmaterial verwendet wird, das die optischen Eigenschaften des erzeugten Tonerbildes nicht nachteilig beeinträchtigt. Insbesondere ist darauf zu achten, dass beim Ausbrennen des Matrixmaterials das Aufschmelzen der Glasflusskomponenten nicht behindert wird.

[0014] Aus diesem Grund kann es vorgesehen sein, dass das Matrixmaterial von einer Kunststoffmatrix gebildet ist, dass die Kunststoffmatrix Polyester und/oder ein Styrolacrylat aufweist und dass der Anteil des Poly-

esters 5-100 Gew% der Kunststoffmatrix beträgt. Diese Kunststoffmatrizen haben den Vorteil, dass sie über einen weiten Temperaturbereich ausbrennen (beispielsweise im Bereich zwischen 350 und 500°C). Dies wirkt sich deutlich positiv auf die Gleichmäßigkeit des Druckbildes aus. Pinholes, zum Beispiel durch ein zu schnelles Ausbrennen, werden durch diese Kunststoffmatrix weitgehend verhindert. Die Kunststofftoner brennen vollständig oder nahezu vollständig aus, ohne störende Rückstände zu hinterlassen. Dies wird besonders effektiv mit Tonern erreicht, bei denen vorgesehen ist, dass der Zusammensetzungsbereich der Kunststoffmatrix für die Komponenten Polyester/Styrolacrylat im Bereich zwischen 50/50 bis 20/80 Gew.% belegen ist. Das kontinuierliche Ausbrandverhalten des Toners über einen weiten Temperaturbereich hinweg kann auf einfache Weise dann unterstützt werden, wenn vorgesehen ist, dass der Styrolacrylat-Anteil in der Kunststoffmatrix mindestens zwei Styrolacrylat-Komponenten aufweist, die einen unterschiedlichen Schmelzbereich aufweisen.

[0015] Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 in schematischer Schnittansicht ein Tonerteilchen eines erfindungsgemäßen Toners,

Fig. 2 in Seitenansicht und im Schnitt eine mit einem Toner-bild beschichtete Glasplatte und

Fig. 3 die Glasplatte gemäß Fig. 2 in Vorderansicht.

[0016] Die Fig. 1 zeigt in schematischer Darstellung ein Tonerteilchen 10, wie es in einem Ein- oder Zweikomponenten-Toner Verwendung findet. Das Tonerteilchen 10 weist eine Materialmatrix 11 auf. Diese besteht in der Regel aus einem Kunststoffmaterial, das beispielsweise die Bestandteile Polyester und Styrolacrylat enthält. In das Matrixmaterial 11 sind eine erste und eine zweite Glasflusskomponente 12 und 13 eingebettet. Dabei weist die erste Glasflusskomponente 12 einen niedrigeren Schmelzpunkt als die zweite Glasflusskomponente 13 auf.

[0017] Die Tonerteilchen eines Toners sind entweder alle oder nur teilweise in der in Fig. 1 gezeigten Weise aufgebaut. Denkbar ist auch, dass ein weiterer Teil der Tonerteilchen 10 nur eine der beiden Glasflusskomponenten aufweist.

[0018] Der Toner kann auf ein Glassubstrat 20 mittels eines elektrofotografischen Druckprozesses aufgebracht werden. Ein solcher Druckprozess ist beispielsweise in der DE 103 36 352 hinreichend beschrieben. Der Inhalt dieses Dokumentes wird diesbezüglich auch zum Gegenstand der vorliegenden Schrift gemacht.

[0019] Nachdem der Toner auf die Oberfläche des Glassubstrates aufgedruckt ist, wird er unter Wärmeeinwirkung eingebrannt. Dabei ist die Einbrandtemperatur so gewählt, dass sie über dem Schmelzpunkt der ersten Glasflusskomponenten 12, jedoch unter dem der zweiten Glasflusskomponenten 13 liegt. Damit wird erreicht, dass die erste Glasflusskomponente 12 vollständig aufschmilzt und den aufgeschmolzenen Glasfluss 14 bildet, wie er in Fig. 2 entsprechend markiert ist. Die zweite Glasflusskomponente 13 schmilzt nicht (oder gegebenenfalls nicht vollständig) auf und bildet so Streulichtzentren. Der aufgeschmolzene Glasfluss fungiert somit als Haftvermittler zwischen dem Glassubstrat 20 und der zweiten Glasflusskomponente 13. Auf diese Weise entsteht als Tonerbild auf der Vorderseite 21 des Glassubstrats 20 der Aufdruck 23. Das Matrixmaterial 11 brennt beim Einbrennen des Toners rückstandslos aus.

[0020] Wie die Fig. 2 weiter erkennen lässt, wird Licht 25, beispielsweise von der Rückseite 22, in das Glassubstrat 20 eingeleitet. Das Licht gelangt in den aufgeschmolzenen Glasfluss 14. Vorzugsweise weist dieser hierzu den gleichen Brechungsindex wie das Glassubstrat 20 auf. Das Licht 25 wird im Bereich der als Streulichtzentren dienenden Partikeln der zweiten Glasflusskomponente 13 gebrochen, so dass das Streulicht 26 entsteht. Auf diese Weise wird mit dem Aufdruck 23 eine Beschichtung gestaltet, die einen transluzenten Glasgegenstand schafft. In dem Toner können neben Ladungssteuerungsstoffen auch Fließhilfsstoffe für ein verbessertes Fließverhalten beim Einbrand enthalten sein. Die Glasflusskomponenten 12, 13 sind in der Regel im Matrixmaterial nicht vollständig eingebettet, sondern nur teilweise von diesen eingehüllt.

[0021] Die Glasflusskomponenten 12, 13, können, wie dies Fig. 1 zeigt, in einem Tonerteilchen als getrennte Partikel vorliegen. Denkbar ist es jedoch auch, dass Partikel Verwendung finden, die beide Glasflusskomponenten enthalten.

[0022] Der Anteil der Glasflusskomponenten im Toner beträgt > 50 Gew.% bis 80 Gew.%, typischer Weise 60 bis 75 Gew.% und vorzugsweise < 70Gew.%.

[0023] Die Partikelgröße der Tonerteilchen ist für einen idealen Tonerübertrag auf das Glassubstrat so gewählt, dass der D 50 vol-Wert zwischen 5 und 15 μm ist.

[0024] Die Größe der Glasflusspartikel beträgt bevorzugt D 50 vol = 9 bis 10μm und/oder der D 90 vol-Wert liegt im Bereich < 15μm, vorzugsweise < 10μm.

[0025] Zur Bedruckung eignen sich Gläser, wie Kalk-Natron-Gläser, Borosilikat-Gläser, transparente, eingefärbte oder nicht gefärbte Glaskeramiken (beispielsweise Li-Al-Si-Glaskeramiken), die eine Hochquarzmischkristall-Phase aufweisen.

[0026] Der Einbrand des Toners kann bei Kalk-Natron-Gläsern auch während des Vorspannprozesses (600-720°C), vorzugsweise im Bereich zwischen 600 bis 650°C erfolgen, oder im Fall der Glaskeramik während des Keramisierungsprozesses (bis 900°C). Selbstverständlich ist auch ein nachträglicher Einbrand (Sekundärbrand) möglich. Der Toner wird im elektrofotografischen Druckverfahren übertragen. Dabei ist eine individuelle Bildstrukturierung möglich. Bei flächigen Bedruckungen kann auch eine elektrostatische Bedruckung vor-

genommen werden.

[0027] Eine ausreichend transluzente Wirkung lässt sich mit Schichtdicken, im Bereich zwischen 1 bis 15 μm, typischer Weise 3 bis 5 μm, erreichen.

[0028] Mögliche Anwendungsbeispiele ergeben sich mit bedruckten Glastüren, Architekturgläsern, Duschtüren, Duschkabinen, Glasschilder, Behälterglas, Glaskeramik, beispielsweise Ofensichttüren, Kochfelder etc.

Patentansprüche

1. Verwendung eines elektrofotografisch verarbeitbaren Toners zur Erzeugung einer Oberflächenschicht auf einem Substrat mit Tonerteilchen (10), die ein Matrixmaterial (11) aufweisen, wobei die Tonerteilchen (10) zumindest teilweise eine erste Glasflusskomponente (13) aufweisen, die eine erste Schmelztemperatur besitzt, wobei zumindest ein Teil der Tonerteilchen (10) eine zusätzliche zweite Glasflusskomponente (12) aufweist, deren Schmelztemperatur größer ist, als die der ersten Glasflusskomponente,
dadurch gekennzeichnet,
dass die erste Glasflusskomponente vollständig aufgeschmolzen wird und die zweite Glasflusskomponente nicht oder unvollständig aufgeschmolzen wird.

2. Verwendung eines Toners nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Glasflusspartikel der ersten Glasflusskomponente (12) eine erste Größenverteilung und die Glasflusspartikel der zweiten Glasflusskomponente (13) eine zweite Größenverteilung aufweisen und wobei die Größenverteilung der ersten Glasflusskomponente eine geringere mittlere Größe aufweist, als die der zweiten Größenverteilung.

3. Verwendung eines Toners gemäß Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die erste und die zweite Glasflusskomponente (12, 13) aus dem gleichen Glasfluss bestehen.

4. Verwendung eines Toners gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass die beiden Glasflusskomponenten eine bimodale Größenvertellung aufweisen.

5. Verwendung eines Toners gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Glasflusskomponenten (12, 13) auf schwermetallfreien Gläsern, insbesondere Pb- und /oder Cd-freien Gläsern basieren.

6. Verwendung eines Toners gemäß Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Glasflusskomponenten (12,13) auf Zink-Borosilikatglas basieren.

7. Verwendung eines Toners gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass mindestens eine der Glasflusskomponenten (12, 13) aus einem eingefärbten Glas besteht.

8. Verwendung eines Toners gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass die erste Glasflusskomponente (12) eine Schmelztemperatur >500°C und die zweite Glasflusskomponente (13) eine Schmelztemperatur > 550°C aufweist.

9. Verwendung eines Toners gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet,**
dass die erste Glasflusskomponente eine Schmelztemperatur im Bereich zwischen 600 bis 650°C und die zweite Glasflusskomponente im Bereich zwischen 650 bis 700°C aufweist.

10. Verwendung eines Toners gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Matrixmaterial von einer Kunststoffmatrix gebildet ist,
dass die Kunststoffmatrix ein Polyester und/oder ein Styrolacrylat aufweist, und dass der Anteil des Polyesters 5-100 Gew% der Kunststoffmatrix beträgt.

11. Verwendung eines Toners nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Zusammensetzungsbereich der Kunststoffmatrix für die Komponenten Polyester/Styrolacrylat im Bereich zwischen 50/50 bis 20/80 Gew-% belegen ist.

12. Verwendung eines Toners nach Anspruch 10 oder 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Styrolacrylat-Anteil in der Kunststoffmatrix mindestens zwei Styrolacrylat-Komponenten aufweist, die einen unterschiedlichen Schmelzbereich aufweisen.

13. Verwendung eines Toners nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Größe der Glasflusspartikel im Bereich zwischen 3 - 10μm, vorzugsweise < 6μm liegt.

14. Verwendung eines Toners nach einem der Ansprüche 1 bis 13,

dadurch gekennzeichnet,
dass der D90 vol. Wert < 15 μm, vorzugsweise < 10μm beträgt.

15. Glasgegenstand mit einem Toneraufdruck hergestellt, mittels eines elektrofotografischen oder elektrostatischen Druckverfahrens unter Verwendung eines Toners gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14.

16. Glasgegenstand nach Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Gegenstand eine Glastür, eine Duschkabinentür für eine Duschkabinenenseitenwand, eine Informationstafel aus Glas, eine Glaskeramik-Kaminsichtscheibe oder eine Glaskeramik-Kochfläche aus transparentem Material ist.

Claims

1. Use of an electrophotographic toner to produce a surface layer on a substrate, using toner particles (10) which have a matrix material (11), the toner particles (10) at least to some extent having a first glass flux component (13) which has a first melting temperature, at least some of the toner particles (10) having an additional second glass flux component (12) whose melting temperature is higher than that of the first glass flux component,
characterized in that
the first glass flux component is melted on completely and the second glass flux component is not melted on or is incompletely melted on.

2. Use of a toner according to Claim 1,
characterized in that
the glass flux particles of the first glass flux component (12) have a first size distribution, and the glass flux particles of the second glass flux component (13) have a second size distribution, and the size distribution of the first glass flux component having a lower average size than that of the second size distribution.

3. Use of a toner according to Claim 1 or 2,
characterized in that
the first and the second glass flux component (12, 13) consist of the same glass flux.

4. Use of a toner according to one of Claims 1 to 3,
characterized in that
the two glass flux components have a bimodal size distribution.

5. Use of a toner according to one of Claims 1 to 4,
characterized in that
the glass flux components (12, 13) are based on heavy-metal-free glasses, in particular Pb-free and/or Cd-free glasses.

6. Use of a toner according to Claim 5,
characterized in that
the glass flux components (12, 13) are based on zinc-borosilicate glass.

7. Use of a toner according to one of Claims 1 to 6,
characterized in that
at least one of the glass flux components (12, 13) consists of a coloured glass.

8. Use of a toner according to one of Claims 1 to 7,
characterized in that
the first glass flux component (12) has a melting temperature > 500°C, and the second glass flux component (13) has a melting temperature > 550°C.

9. Use of a toner according to Claim 8,
characterized in that
the first glass flux component has a melting temperature in the range between 600 and 650°C, and the second glass flux component in the range between 650 and 700°C.

10. Use of a toner according to one of Claims 1 to 9,
characterized in that
the matrix material is formed by a plastics matrix,
in that the plastics matrix has a polyester and/or a styrene acrylate, and **in that** the proportion of the polyester is 5 - 100% by weight of the plastics matrix.

11. Use of a toner according to Claim 10,
characterized in that
the range of compositions of the plastics matrix for the polyester/styrene acrylate components is placed in the range between 50/50 to 20/80% by weight.

12. Use of a toner according to Claim 10 or 11,
characterized in that
the styrene acrylate proportion in the plastics matrix has at least two styrene acrylate components which have a different melting range.

13. Use of a toner according to one of Claims 1 to 12,
characterized in that
the size of the glass flux particles lies in the range between 3 - 10 μm, preferably < 6 μm.

14. Use of a toner according to one of Claims 1 to 13,
characterized in that
the D90 volumetric value is < 15 μm, preferably < 10 μm.

15. Glass object manufactured with a toner print by means of an electrophotographic or electrostatic printing process, using a toner according to one of Claims 1 to 14.

16. Glass object according to Claim 15,

characterized in that
the object is a glass door, a shower cubicle door for a shower cubicle side wall, a glass information panel, a glass-ceramic chimney viewing pane or a glass-ceramic cooking area made of transparent material.

Revendications

1. Utilisation d'un toner pour traitement électrophotographique en vue de former sur un substrat une couche de surface à l'aide de particules de toner (10) qui présentent un matériau de matrice (11),
les particules de toner (10) présentant au moins partiellement un premier composant (13) de verre fusible qui possède une première température de fusion, au moins une partie des particules de toner (10) présentant un deuxième composant supplémentaire (12) de verre fusible dont la température de fusion est supérieure à celle du premier composant de verre fusible,
caractérisée en ce que
le premier composant de verre fusible est complètement fondu et le deuxième composant de verre fusible n'est pas fondu ou est fondu incomplètement.

2. Utilisation d'un toner selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les particules de verre fusible du premier composant (12) de verre fusible présentent une première répartition granulométrique et les particules de verre fusible du deuxième composant (13) de verre fusible une deuxième répartition granulométrique, la répartition granulométrique du premier composant de verre fusible ayant une taille moyenne plus petite que celle de la deuxième répartition granulométrique.

3. Utilisation d'un toner selon les revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le premier et le deuxième composant (12, 13) de verre fusible sont constitués du même verre fusible.

4. Utilisation d'un toner selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** les deux composants de verre fusible présentent une répartition granulométrique bimodale.

5. Utilisation d'un toner selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** les composants (12, 13) de verre fusible sont à base de verre exempt de métaux lourds et en particulier de Pb et/ou de Cd.

6. Utilisation d'un toner selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** les composants (12, 13) de verre fusible sont à base de verre au borosilicate de zinc.

7. Utilisation d'un toner selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce qu'**au moins l'un des composants (12, 13) de verre fusible est constitué d'un verre coloré.

8. Utilisation d'un toner selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisée en ce que** le premier composant (12) de verre fusible présente une température de fusion > 500°C et le deuxième composant (13) de verre fusible une température de fusion > 550°C.

9. Utilisation d'un toner selon la revendication 8, **caractérisée en ce que** le premier composant de verre fusible présente une température de fusion comprise dans la plage de 600 à 650°C et le deuxième composant de verre fusible une température comprise dans la plage de 650 à 700°C.

10. Utilisation d'un toner selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisée en ce que** le matériau de matrice est formé d'une matrice de matière synthétique, **en ce que** la matrice de matière synthétique présente un polyester et/ou un acrylate de styrène et **en ce que** la proportion de polyester représente de 5 à 100 % en poids de la matrice de matière synthétique.

11. Utilisation d'un toner selon la revendication 10, **caractérisée en ce que** la plage de composition de la matrice de matière synthétique pour les composants polyester/acrylate de styrène s'étend entre 50/50 et 20/80 % en poids.

12. Utilisation d'un toner selon les revendications 10 ou 11, **caractérisée en ce que** la proportion d'acrylate de styrène de la matrice de matière synthétique présente au moins deux composants d'acrylate de styrène dont les plages de fusion sont différentes.

13. Utilisation d'un toner selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisée en ce que** la taille des particules de verre fusible est comprise dans la plage de 3 à 10 μm et est de préférence < 6 μm.

14. Utilisation d'un toner selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisée en ce que** le D90 en volume a une valeur < 15 μm et de préférence < 10 μm.

15. Objet en verre fabriqué à l'aide d'une impression par toner au moyen d'un procédé d'impression électrophotographique ou électrostatique et recourant à un toner selon l'une des revendications 1 à 14.

16. Objet en verre selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** l'objet est une porte en verre, une porte de cabine de douche pour paroi latérale de cabine de douche, un panneau d'information en verre, une vitre transparente en vitrocéramique pour foyer ou une surface de cuisson en vitrocéramique transparente.

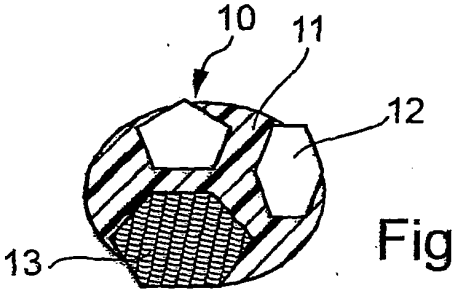
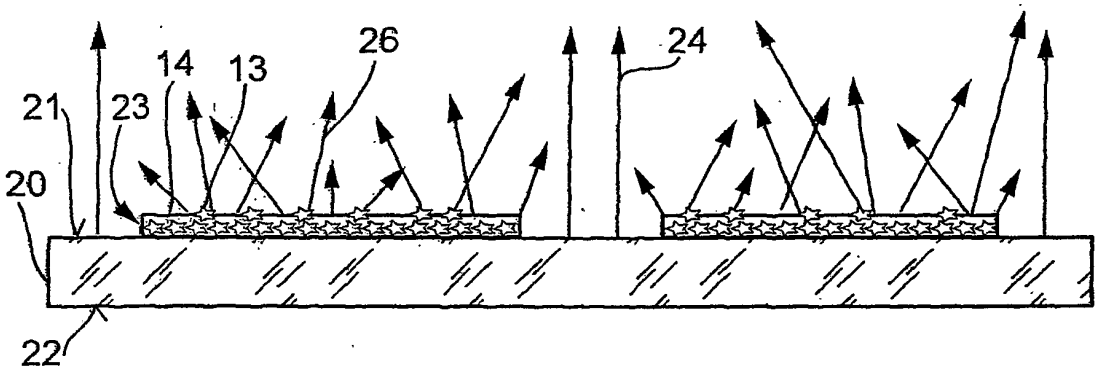


Fig. 1



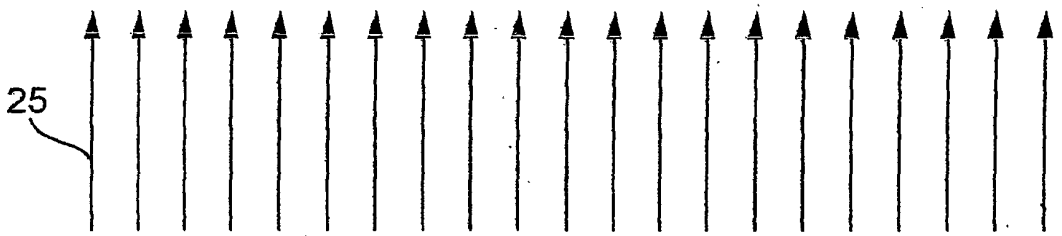


Fig. 2

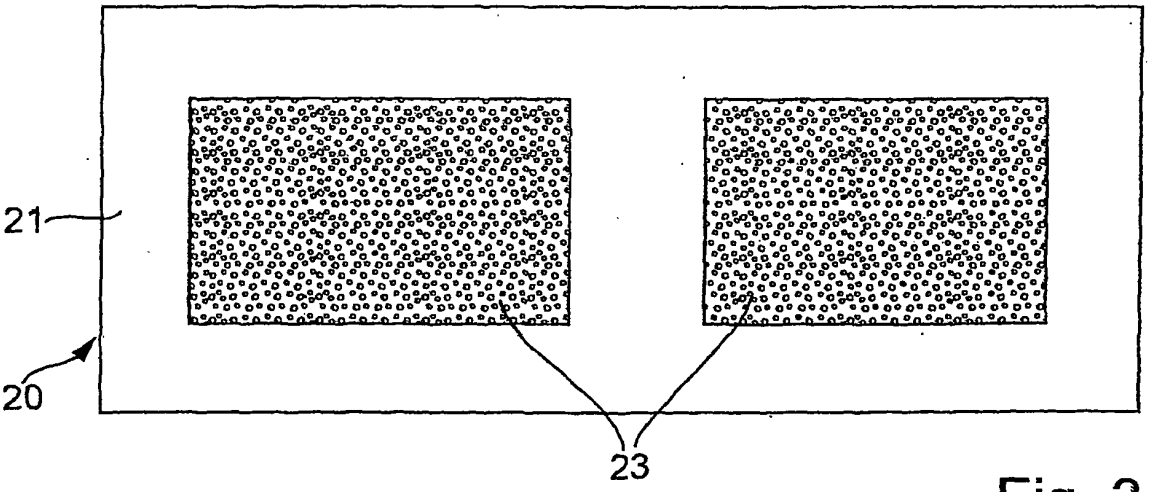


Fig. 3

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 03058351 A1 **[0002]**
- DE 10336352 **[0018]**