



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(1) Número de publicación: 2 691 225

51 Int. Cl.:

C03C 17/42 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 04.05.2015 PCT/FR2015/051184

(87) Fecha y número de publicación internacional: 12.11.2015 WO15170047

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 04.05.2015 E 15726233 (8)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 25.07.2018 EP 3140261

(54) Título: Vidrio esmaltado templable con resistencia mecánica mejorada

(30) Prioridad:

07.05.2014 FR 1454125

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 26.11.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

CLABAU, FRÉDÉRIC; GARNIER, LOUIS y RACHET, VINCENT

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

DESCRIPCIÓN

Vidrio esmaltado templable con resistencia mecánica mejorada

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

La presente invención tiene como objeto un sustrato de vidrio o de vitrocerámica, recubierto de una capa de esmalte, destinado a ser utilizado en el campo de la construcción de interior y/o de exterior, así como su procedimiento de fabricación. El sustrato revestido con la capa de esmalte es templable, en el sentido de que es posible hacerle experimentar posteriormente un tratamiento de templado a temperatura elevada para obtener un vidrio de seguridad templado. El vidrio esmaltado es un vidrio en el que al menos una de sus caras, o una parte de sus caras, está revestida de una capa de esmalte que se ha endurecido o tratado térmicamente. En particular, está destinado a decorar muros de edificios o superficies de muebles (puertas, estanterías,...). Las aplicaciones de este producto, en particular, son previsibles en el campo de la decoración, de la vitrocerámica y del campo del automóvil.

Los esmaltes utilizados para revestir sustratos de vidrio están constituidos por un polvo que comprende una frita de vidrio, pigmentos inorgánicos y otras posibles cargas minerales, un medio orgánico, uno o varios disolventes y aditivos, la mayoría de los cuales tiene una función reológica. El medio, con frecuencia una base de resina, permite crear en particular un enlace entre las diferentes partículas cuando la capa se deposita y se seca. El medio se consume durante la cocción del esmalte.

El principal inconveniente del esmalte es que la capa depositada sobre el sustrato posee, antes de la fusión, una resistencia mecánica muy baja e hidrolítica. Por tanto, no es posible transportar, almacenar, trocear, rebordear o lavar un vidrio revestido de un esmalte en tanto que no se ha calentado y que la frita de vidrio no se funde. Este calentamiento a menudo se realiza a alta temperatura, típicamente por encima de 600°C. O, a menos que se realice una etapa complementaria de destemplado, ya no se puede transformar en un vidrio templado. Por consecuencia, el esmalte debe depositarse ineludiblemente sobre paneles con sus dimensiones definitivas. Este tipo de producto está poco adaptado al interior de una vivienda, donde las dimensiones a menudo son específicas para el cliente. Además, supone un gran inconveniente para el transformador en cuanto a la manipulación de los sustratos revestidos de esmalte que, si no se secan correctamente, pueden dañarse muy fácilmente por simple contacto durante su manipulación.

La solución que consiste en utilizar una pintura orgánica permite mejorar la resistencia mecánica pero no permite el templado a alta temperatura. En consecuencia, se han previsto otras soluciones. La Solicitud de Patente WO 2007/104752 describe un sistema bicapa en el que se deposita una capa de resina, que desempeña el papel de una capa protectora de sacrificio, sobre una capa de esmalte. Este sistema necesita numerosas etapas industriales por que hay que consolidar la primera capa antes de poder depositar la segunda. Existe igualmente un importante riesgo de degradación de la capa de esmalte durante el depósito de la capa de resina. Adicionalmente, la cantidad de resina en este sistema bicapa es relativamente importante y es difícil eliminar la totalidad de la resina durante el templado, lo que puede provocar la aparición de residuos carbonosos negros, que dejan trazas sobre el sustrato revestido. La Solicitud de Patente WO 2011/095471 propone, pues, un procedimiento de templado particular para este tipo de sistema. No obstante, la capa superior de protección de esmalte prevista no permite mejorar la adhesión de la capa de esmalte al sustrato de vidrio. La transformación antes del templado de este sistema bicapa, como por ejemplo las etapas de perforación o pulido que implican la presencia de agua, siguen siendo delicadas.

Otra posibilidad prevista para mejorar la resistencia mecánica del esmalte consiste en aumentar la cantidad de resina. Pueden citarse, por ejemplo, las solicitudes WO 2011/051459 o WO 2012/004337, que describen revestimientos a base de esmalte que comprenden entre 11 y 40% en peso de materias orgánicas. El principal problema de estas capas sigue siendo una escasa adhesión al vidrio, principalmente en presencia de agua, lo que conduce frecuentemente a un deslaminado de la capa coloreada durante las etapas clásicas de rebordeado o perforación del sustrato revestido, incluso durante el almacenamiento en condiciones húmedas. Un segundo problema potencial de los contenidos muy elevados en resina y molestos desde un punto de vista industrial, es la aparición de llamas en el horno de templado y de importantes emisiones gaseosas, capaces de degradar las resistencias caloríficas del horno y de presentar un riesgo industrial. Como se ha mencionado anteriormente, la gran cantidad de resina puede suponer igualmente la aparición de trazas negras sobre el sustrato revestido después del templado.

La rayabilidad de este tipo de esmalte antes del templado tampoco es muy buena, puesto que está relacionada en gran medida con la escasa adhesión de la capa de esmalte al sustrato de vidrio.

Es posible utilizar un agente promotor de la adhesión con una función orgánica para mejorar la resistencia mecánica de las capas que contienen la resina (en particular, pinturas orgánicas), con el fin de asegurar un enlace químico entre las superficies del vidrio o la vitrocerámica inorgánica y la resina orgánica. Mientras tanto, puesto que la cantidad de resina en la capa es baja, lo que se deseable puesto que se desea evitar residuos carbonosos negros después del templado, el enlace entre esta resina y el vidrio no se produce por toda la superficie. Al nivel de esta interfaz vidrio-capa, las partículas inorgánicas de la capa, que son pigmentos, cargas o la frita de vidrio en el caso del esmalte, que no están recubiertas por la resina, estarán en contacto directo con el vidrio, y la forma no plana de su superficie supondrá una adhesión muy débil en esta ubicación de la interfaz entre el vidrio y la capa.

En consecuencia, se busca desarrollar un sustrato de vidrio o de vitrocerámica revestido de una capa de esmalte que presente una buena adhesión al sustrato, que presente la opacidad buscada y que sea transportable, almacenable, troceable, rebordeable, lavable y templable (es decir, susceptible de experimentar un templado a una temperatura superior o igual a 600°C) sin que sea necesario efectuar, para obtenerlo, un tratamiento del sustrato revestido a temperatura elevada. Esto está dentro del marco en el que se inscribe la presente invención.

La presente invención trata de un sustrato de vidrio o de vitrocerámica templable o susceptible de experimentar un templado a una temperatura superior a 600°C, revestido al menos en parte de una capa inferior a base de resina orgánica y una capa de esmalte que comprende una resina orgánica y constituyentes inorgánicos tales como al menos una frita de vidrio y al menos un pigmento, estando situada dicha capa inferior entre el sustrato y la capa de esmalte. Un sustrato de este tipo es susceptible de ser templado y, por tanto, se considera como "templable".

En el sentido de la presente invención, mediante la expresión "a base de" se entiende que la capa inferior comprende al menos 50% en peso de resina orgánica. Los otros constituyentes potenciales de esta capa inferior son principalmente cargas minerales tales como pigmentos o frita de vidrio. La capa inferior puede comprender igualmente aditivos orgánicos en pequeña cantidad, típicamente menos de 1% en masa para cada uno de los aditivos orgánicos.

Preferiblemente, la capa inferior comprende al menos 90% en peso de resina orgánica.

5

10

15

20

25

45

50

De manera aún más preferida, la capa inferior está constituida esencialmente de resina orgánica.

Dado que la totalidad de la resina debe quemarse durante el templado, el espesor de la capa inferior, medido después del secado, debe ser muy bajo. Es inferior a 10 μm, preferiblemente 5 μm e incluso más preferiblemente inferior a 1 μm.

Según un modo de realización, la capa inferior está directamente en contacto con el sustrato de vidrio o vitrocerámica.

Según otro modo de realización, el sustrato está revestido además por una capa de un agente promotor de la adhesión, situada por debajo de la capa inferior a base de resina, directamente en contacto con el sustrato. De manera clásica, el agente promotor de la adhesión comprende un silano y esta capa es monomolecular. En este caso, la capa inferior está directamente en contacto con la capa de agente promotor de la adhesión, y la capa de esmalte descansa en contacto directo con la capa inferior a base de resina.

Para mejorar la adhesión de la capa inferior, también es posible hacer al sustrato de vidrio o vitrocerámica más rugoso, por ejemplo mediante limpieza con chorro de arena o por mateado al ácido.

La adhesión entre la capa de esmalte y el sustrato revestido de una capa inferior a base resina mejora netamente por comparación con una capa de esmalte que estuviera colocada directamente sobre el sustrato de vidrio o vitrocerámica. La resistencia mecánica de la capa de esmalte también mejora así en gran medida. El sustrato revestido de la capa inferior y de la capa de esmalte puede manipularse antes del templado sin tomar precauciones particulares. La adhesión de la capa de esmalte es suficiente porque no se daña durante las manipulaciones.

35 Se dice que el sustrato así revestido, que comprende la capa inferior a base de resina y la capa de esmalte, es templable porque es susceptible de ser templado para responder a las normas de seguridad.

La resina orgánica presente en la capa inferior es de tipo resina de acrilato o poliacrilato, resina alquídica, resina epoxi, resina de poliuretano, resina de amino, resina acrílica, resina de poliéster, resina de poliamida, resina fenólica, y/o resina celulósica.

40 De forma ventajosa, la resina contenida en el esmalte es del mismo tipo químico que la presente en la capa inferior.

Según un modo de realización preferido, la capa inferior comprende una resina de acrilato y la capa de esmalte comprende una resina que comprende al menos un compuesto seleccionado entre un monómero que presenta una funcionalidad comprendida entre 1 y 6 y un oligómero insaturado de tipo acrilato. El mónomero se selecciona entre compuestos a base de dimetacrilato, diacrilato, trimetacrilato, triacrilato, tetraacrilato y pentaacrilato. A modo de ejemplo de monómeros bifuncionales, pueden citarse triciclodecano dimetanol diacrilato, triciclodecano dimetanol dimetacrilato, 1,6-hexanodiol diacrilato, dipropilenglicol diacrilato, diacrilato etoxilado de bisfenol A, polietilenglicol diacrilato, neopentilglicol diacrilato propoxilado, tetraetilenglicol diacrilato, trietilenglicol diacrilato, tripropilenglicol diacrilato, 1,3-butilenglicol dimetacrilato, 1,4-butanodiol dimetacrilato, 1,6-hexanodiol dimetacrilato, dimetacrilato etoxilado de bisfenol A, polietilenglicol dimetacrilato, tetraetilenglicol dimetacrilato, trietilenglicol dimetacrilato, etilenglicol dimetacrilato y dietilenglicol dimetacrilato. A modo de ejemplos de monómeros trifuncionales, pueden citarse trimetilolpropano triacrilato posiblemente etoxilado o propoxilado, pentaeritritol triacrilato etoxilado, gliceril triacrilato propoxilado y trimetilolpropano trimetacrilato.

El oligómero insaturado que es un compuesto de tipo acrilato se selecciona entre poliéter acrilatos, estireno acrilatos, epoxi acrilatos, uretano acrilatos, acrilatos de amonio y poliéster acrilatos. De forma preferida, el oligómero insaturado es un estireno acrilato o un poliuretano acrilato.

Estos dos tipos de acrilato permiten tener a la vez ventajosamente una buena adhesión de la capa de esmalte sobre la capa inferior a base de resina de acrilato y una buena rayabilidad.

5

10

15

20

25

40

45

50

A continuación en el texto se hablará del "secado" de la capa inferior y del esmalte por aplicación de un flujo de aire posiblemente calentado y/o al que se hace experimentar un tratamiento térmico a una temperatura inferior a 250°C. La etapa de secado corresponde a la evaporación de los disolventes y/o la reticulación de la resina orgánica. Se hablará de "templado" durante el tratamiento térmico que se realiza a temperaturas elevadas, clásicamente a temperaturas superiores a 600°C. El templado permite obtener un vidrio que responde a las normas de seguridad.

Los contenidos de resina orgánica presentes en la capa de esmalte se dan después del secado del esmalte, es decir, después de la evaporación de los disolventes presentes, pero antes del templado. El porcentaje en peso de resina se determina con respecto a la cantidad total de materias inorgánicas (frita de vidrio y cargas minerales en el pigmento) presentes en el esmalte. La formulación de la capa de esmalte se prepara mezclando los diferentes constituyentes, es decir, la frita de vidrio, el pigmento inorgánico y las otras cargas minerales posibles y los compuestos orgánicos, de forma que se obtenga la cantidad deseada de resina orgánica. Después del secado, como la cantidad total de aditivos orgánicos generalmente es muy baja (generalmente menos de 2% en peso en total), es también posible determinar la cantidad de resina en la capa de esmalte por análisis termogravimétrico (ATG). El contenido de resina orgánica en la capa de esmalte varía entre 5 y 25% en peso, preferiblemente entre 5 y 17% en peso, en comparación con el peso total de los constituyentes de la capa de esmalte después del secado.

La capa inferior a base de resina y/o la capa de esmalte pueden comprender un aditivo susceptible de liberar oxígeno durante el templado. Este aditivo permite mejorar la combustibilidad de la resina orgánica conservando las buenas propiedades mecánicas para el apilamiento final, puesto que es posible utilizar una cantidad más grande sin tener residuos carbonosos negros. Puede seleccionarse entre almidón, oxalatos, polilactatos, nitratos alcalinos, carbonatos y sulfatos alcalinos. De manera preferida, el aditivo es un nitrato, un carbonato o un sulfato alcalino. Cuando está presente, este aditivo existe en un contenido comprendido entre 0,01 y 5% en peso, preferiblemente entre 0,1 y 3% en peso, en comparación con el peso total de los constituyentes de la capa de esmalte, sin tener en cuenta los disolventes. La presencia de dicho aditivo en al menos una de las capas permite, por una parte, limitar el ennegrecimiento del producto final y también conservar una buena adhesión de la capa de esmalte.

30 La capa de esmalte presenta, después del secado, un espesor comprendido entre 10 y 200 μm. De forma preferida, este espesor está comprendido entre 20 y 150 μm e incluso más preferiblemente entre 30 y 120 μm. Se puede hablar también de espesor del esmalte seco. Este espesor debe ser suficiente para que la capa obtenida después del secado sea suficientemente opaca, pero que no sea demasiado importante para que la resina pueda quemarse enteramente durante el templado. La capa de esmalte puede recubrir una parte o la totalidad de al menos una de las caras del sustrato.

La capa de esmalte seca presenta una adhesión sobre el sustrato medida en el test de la cuadrícula según la norma ISO 2409:2007 inferior o igual a 2, incluso inferior o igual a 1.

El sustrato es de vidrio o vitrocerámica. El vidrio puede ser un vidrio silico-sosa-cálcico, aunque puede ser igualmente de cualquier otro tipo, por ejemplo de tipo borosilicato o alúmino-borosilicato. Puede ser transparente o coloreado. El sustrato puede haber experimentado previamente un tratamiento que permita aumentar su rugosidad, por ejemplo, por tratamiento con chorro de arena o por mateado al ácido. La adhesión de la capa inferior a base de resina mejorará en este caso.

La rayabilidad del sustrato revestido se mide efectuando un test de Clemen, según la norma ISO 1518-1:2011. La capa de esmalte seca presenta una rayabilidad de menos de 2 N, que es suficiente para las operaciones de transformación industrial.

El sustrato revestido de la capa de esmalte es "templable" y puede satisfacer así a norma de seguridad EN 12150-1: 2000.

La presente invención trata igualmente de un procedimiento de preparación de un sustrato de vidrio o vitrocerámica, templable o susceptible de ser templado a una temperatura superior o igual a 600°C, revestido de una capa de esmalte, tal como la descrita anteriormente. El procedimiento de preparación comprende las siguientes etapas:

- a) depositar, sobre al menos una parte de las caras de dicho sustrato, una capa inferior a base de resina orgánica,
- b) posiblemente, secar el sustrato revestido a una temperatura inferior a 150°C,
- c) depositar, sobre la capa inferior, una capa de esmalte que comprende al menos constituyentes inorgánicos tales como una frita de vidrio, un pigmento y una resina orgánica,

d) secar el sustrato revestido a una temperatura inferior a 250°C, preferiblemente inferior a 200°C.

El depósito de las capas realizado en las etapas a) y c) puede efectuarse por cualquier técnica conocida por el experto en la materia. Las capas pueden depositarse, en particular, por serigrafía o según la técnica de cortina. No es obligatorio realizar una etapa de secado de la capa inferior antes de realizar la etapa de depósito de la capa de esmalte. Esto presenta, en particular, una facilidad de implementación del procedimiento. La etapa b) del procedimiento es, en consecuencia, una etapa opcional que, si se implementa, se efectuará limitando la temperatura de secado. Se podrá utilizar, por ejemplo, una simple lámina de aire como medio de secado.

Previamente a la etapa a) es posible aumentar la rugosidad del sustrato por el tratamiento con chorro de arena o mateado al ácido.

10 Previamente a la etapa a) también es posible depositar una capa de un agente promotor de la adhesión.

En función del espesor de la capa del esmalte deseado, se prevé efectuar varias etapas de depósito sucesivas. De forma preferida, si se desea realizar depósitos sucesivos de esmalte, es deseable realizar una etapa de secado entre dos depósitos sucesivos.

El producto así obtenido puede utilizarse entonces de forma deseable, y templarse a una temperatura superior o igual a 600°C.

Los ejemplos a continuación ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo

15

20

Una capa de esmalte comercial comercializado por la empresa Ferro con la referencia 194011, que contiene una resina de tipo acrilato, en una proporción tal que, una vez seco, el esmalte contiene 8% en peso de resina, se deposita por serigrafía sobre un sustrato de vidrio extra-transparente de tipo Diamant[®] previamente lavado con jabón, y después se seca a 150°C. El espesor de la capa de esmalte, medido después del secado, es del orden de 20 µm.

Esta muestra A se utiliza como referencia.

Se prepara una muestra B comparativa de la siguiente manera: antes de depositar la capa de esmalte utilizada para la muestra A, el sustrato de vidrio extra-transparente de tipo Diamant® previamente lavado con jabón se reviste de una monocapa del agente promotor de la adhesión de metacrilato de 3-(trimetoxisilil)-propilo (N°. CAS 2530-85-0). Este pretratamiento del sustrato se realiza por sifonado de una solución que contiene este silano diluido al 1% en peso en el alcohol.

Se deposita una capa inferior de resina de acrilato por serigrafía sobre un sustrato de vidrio extra-transparente de tipo Diamant® previamente lavado con jabón. El espesor de la capa inferior a base de resina de acrilato, medido después del secado por microscopía electrónica de barrido, es del orden de 1,3 µm.

Se deposita después una capa de esmalte 194011 sobre la capa inferior por serigrafía, después el conjunto capa inferior y capa de esmalte se seca a 150°C.

Se obtiene así la muestra C.

Se prepara una muestra D de la siguiente manera: antes de depositar la capa inferior utilizada para la muestra A, de la misma manera que para la muestra B, el sustrato de vidrio extra-transparente de tipo Diamant[®], previamente lavado con jabón, se reviste con una monocapa del agente promotor de la adhesión de metacrilato de 3-(trimetoxisilil)-propilo. Después, la capa inferior a base de resina de acrilato se deposita sobre esta monocapa de promotor de la adhesión de la misma manera que durante la preparación de la muestra C. El espesor de la capa inferior a base de resina de acrilato, medido después del secado por microscopía electrónica de barrido, es del orden de 1,2 μm.

Después, igual que para la muestra C, se deposita una capa de esmalte sobre la capa inferior y se seca a 150°C. El espesor de la capa de esmalte, medido después del secado, es del orden de 20 µm.

Se comparan los rendimientos de estas cuatro muestras antes del templado.

Los resultados obtenidos se dan en la siguiente tabla:

	Rayabilidad antes del templado (N) Test de Clemen	Adhesión antes del templado (N) Test de la Cuadrícula
Muestra A de referencia	1	5
Muestra B comparativa	3	2

ES 2 691 225 T3

	Rayabilidad antes del templado (N) Test de Clemen	Adhesión antes del templado (N) Test de la Cuadrícula
Muestra C según la invención	4	1
Muestra D según la invención	5	0

Se constata que la resistencia mecánica del esmalte mejora mediante el agente promotor de la adhesión (muestra B), pero que mejora aún más para las muestras C y D que comprenden una capa inferior a base de resina orgánica (la nota de adhesión es tanto más baja que la capa se adhiere al sustrato). En presencia de una capa de agente promotor de la adhesión, los rendimientos mejoran aún más.

5

REIVINDICACIONES

1. Sustrato de vidrio o vitrocerámica, templable o susceptible de ser templado a una temperatura superior o igual a 600°C, revestido al menos en parte de una capa inferior a base de resina orgánica y de una capa de esmalte que comprende una resina orgánica y constituyentes inorgánicos tales como al menos una frita de vidrio y al menos un pigmento, estando situada dicha capa inferior entre el sustrato y la capa de esmalte.

5

25

35

- 2. Sustrato según la reivindicación 1, caracterizado por que la resina orgánica presente en la capa inferior es de tipo resina de acrilato o poliacrilato, resina alquídica, resina epoxi, resina de poliuretano, resina de amino, resina acrílica, resina de poliéster, resina de poliamida, resina fenólica, resina celulósica.
- 3. Sustrato según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la capa inferior comprende al menos 90% en peso de resina orgánica.
 - 4. Sustrato según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la resina orgánica de la capa de esmalte es del mismo tipo químico que la de la capa inferior.
 - 5. Sustrato según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la capa de esmalte comprende entre 5 y 25% en peso de resina orgánica, en comparación con el peso total de los constituyentes del esmalte secado.
- 15 6. Sustrato según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la capa inferior tiene un espesor medido después del secado de menos de 10 μm, preferiblemente inferior a 5 μm.
 - 7. Sustrato según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el sustrato está revestido de una capa de promotor de la adhesión, situada por debajo de la capa inferior a base de resina, directamente en contacto con el sustrato.
- 20 8. Sustrato según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la capa inferior y/o la capa de esmalte comprenden, entre otros, al menos un aditivo seleccionado entre almidón, oxalatos, polilactatos, nitratos alcalinos, carbonatos alcalinos y sulfatos alcalinos.
 - 9. Sustrato según la reivindicación 8, caracterizado por que el contenido de aditivos está comprendido entre 0,01 y 5% en peso, preferiblemente entre 0,1 y 3% en peso, en comparación con el peso total de los constituyentes de la capa de esmalte.
 - 10. Sustrato según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la capa de esmalte, después del secado a una temperatura inferior a 250° C, tiene un espesor comprendido entre 10 y $200~\mu m$, preferiblemente entre 20 y $150~\mu m$ y, aún más preferiblemente, entre 3 y $120~\mu m$.
- 11. Sustrato según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la capa inferior comprende una resina de acrilato y la capa de esmalte comprende una resina que comprende al menos un compuesto seleccionado entre un monómero que presenta una funcionalidad comprendida entre 1 y 6 y un oligómero insaturado de tipo acrilato.
 - 12. Procedimiento de preparación de un sustrato de vidrio o vitrocerámica, templable o susceptible de ser templado a una temperatura superior o igual a 600°C, revestido de una capa de esmalte según una de las reivindicaciones 1 a 11 en el que:
 - a) se deposita, sobre al menos una parte de las caras de dicho sustrato, una capa inferior a base de resina orgánica,
 - b) posiblemente, se seca el sustrato revestido a una temperatura inferior a 150°C,
 - c) se deposita, sobre la capa inferior, una capa de esmalte que comprende al menos constituyentes inorgánicos tales como una frita de vidrio, un pigmento y una resina orgánica,
- 40 d) se seca el sustrato revestido a una temperatura inferior a 250°C, preferiblemente inferior a 200°C.
 - 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que, previamente a la etapa a) se deposita sobre al menos una parte de una de las caras del sustrato una capa de un agente promotor de la adhesión.