

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 766**

51 Int. Cl.:

C09D 11/037 (2014.01)

C09D 11/033 (2014.01)

C09D 11/106 (2014.01)

B41M 1/12 (2006.01)

B41M 1/30 (2006.01)

B05D 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2013 PCT/FR2013/051760**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2014 WO14020261**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2013 E 13747473 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 2879880**

54 Título: **Vidrio laminado que comprende una composición coloreada serigrafiable sobre una hoja polimérica**

30 Prioridad:

31.07.2012 FR 1257429

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

25.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WERY, SÉBASTIEN;
DUCOURTHIAL, ELODIE;
RAMI, JÉROME;
BARBIER, BENOÎT;
DASSONVILLE, CAMILLE y
MOREL, ANGÉLIQUE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 701 766 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 que comprende una composición coloreada serigrafiable sobre una hoja polimérica

La invención se refiere al campo de los acristalamientos laminados, comúnmente constituidos por:

- 5 - dos hojas de vidrio unidas entre sí por medio de una capa intercalar plástica, tal como una hoja de butiral de polivinilo o copolímero de etileno/acetato de vinilo, etc., o
- una hoja de vidrio y una hoja de policarbonato unidas entre sí por una hoja intermedia de poliuretano, o
- una hoja única de vidrio mineral o de policarbonato, a la que está unida una hoja de poliuretano, etc.

10 Los acristalamientos laminados, tales como los utilizados como parabrisas de vehículo automóvil o similar, tienen numerosos usos: capa que refleja la radiación solar, haciendo posible disminuir la temperatura del panel de instrumentos y la temperatura ambiente en el habitáculo, soporte para el espejo retrovisor interior, conductor eléctrico especialmente para una capa ITO o una red de cables de calentamiento, banda superior que filtra la radiación solar, de coloración opcionalmente degradada, detector de lluvia, etc. Los acristalamientos laminados se imprimen de esta manera para diversos propósitos: borde del acristalamiento opacificado sobre su periferia completa a fin de proteger el adhesivo subyacente de la radiación UV y ocultar componentes de la carrocería o juntas de la vista de un observador desde el exterior del vehículo, inscripciones relativas al fabricante o a diversas normas, superficie opacificada a fin de ocultar la base del espejo retrovisor interior de la vista de un observador fuera del vehículo.

20 Es normal producir tales impresiones sobre hojas de vidrio plano, es decir, cuando sea adecuado, antes de las operaciones de curvatura (la dificultad de imprimir sobre superficies curvas es, en efecto, muy superior). Un procedimiento preferido es la serigrafía de esmalte: es capaz de proporcionar las calidades ópticas requeridas: buenas cobertura, opacidad y resolución, y puede industrializarse fácilmente.

25 La serigrafía sobre hojas de vidrio plano tiene inconvenientes. En un laminado, el esmalte se serigrafía en la cara interna de la hoja de vidrio destinada a la posición externa, es decir en contacto con la atmósfera, denominada cara 2, y/o en la cara externa de la hoja de vidrio destinada a la posición interna, denominada cara 4, que se encuentra en contacto con la atmósfera interna, en particular del habitáculo de un vehículo de transporte.

30 Los inconvenientes de la esmaltación en la cara 2, interior en la estructura del laminado ensamblado, se pueden describir de la siguiente manera. Las hojas de vidrio, durante la curvatura de las mismas, de dos en dos, entran en contacto físico unas con otras a pesar de la presencia de la capa intercalar en polvo, o con componentes mecánicos del equipo de curvatura. Este contacto físico requiere el uso previo de un horno adicional para el recocido de la composición de impresión, a fin de impedir que las superficies impresas endurecidas y secas de manera insuficiente sean afectadas: pegado de las dos hojas de vidrio, a pesar de la separación debida a la capa intercalar en polvo, creación de defectos en la superficie del esmalte no endurecido, por ejemplo. Este recocido es una etapa adicional del procedimiento que genera un coste adicional en la línea de producción.

35 En la esmaltación de la cara 4, exterior en la estructura del laminado ensamblado, el curado del esmalte induce, en una manera conocida, la creación de un defecto óptico (en alemán: "*Brennlinie*").

Existen otros inconvenientes comunes a estos esmaltados de las caras 2 y 4.

40 En primer lugar, es necesario definir un calentamiento perfectamente adaptado y diferenciado para las zonas esmaltadas por un lado y las zonas no esmaltadas por el otro lado, ya que el esmalte no absorbe la misma cantidad de calor que el vidrio. El calentamiento deberá modificarse de esta manera para cada configuración de acristalamiento laminado, de parabrisas, con y sin detector de lluvia, de luz, etc.

Además, la densidad del esmalte negro después del curado es del orden de 3. Sin embargo, pueden ser necesarias densidades ópticas ligeramente superiores a este valor, lo cual sólo puede obtenerse aumentando el grosor de esmalte depositado.

45 Estos problemas podrían resolverse al llevar a cabo la serigrafía sobre las hojas de material de polímero incluidas en la composición de un acristalamiento laminado, tal como los adhesivos intermedios como las hojas de butiral de polivinilo, y ya no sobre las hojas de vidrio.

50 Obviamente, esta modificación del procedimiento no debe afectar en ningún caso a las especificaciones del producto final: cumplimiento con las normas y especificaciones del cliente, no sólo desde un punto de vista de resistencia mecánica o envejecimiento, sino también desde un punto de vista estético. En particular, deberá hacerse mención de:

- buena cobertura, la cual se expresa por una cantidad pequeña de poros ("*pinholes*") que no afectan a la transparencia en una manera inaceptable,

- una opacidad requerida correspondiente a una densidad óptica al menos igual a 3, preferentemente a 4, medida por un dispositivo X-Rite 341 o similar,
- una resolución y un aspecto de impresión aceptables para el cliente, es decir similares a las del esmaltado sobre vidrio.

5 Por otra parte, la invención se refiere más particularmente a la impresión coloreada, mediante la cual se hace referencia aquí a la impresión diferente del negro, y en particular: gris, blanco, azul, verde, rojo, amarillo, etc., respondiendo esta impresión a una demanda creciente para la personalización de los vehículos, ya sea desde un punto de vista estético o desde un punto de vista técnico, pudiendo indicar un color particular, por ejemplo, un vehículo eléctrico, etc. Sin embargo, la tecnología "esmalte" no permite responder a los problemas de los vehículos automóviles por diversas razones. Para los tonos rojo, naranja o amarillo, debido a problemáticas de EHS (medioambiente, salud y seguridad), como los esmaltes convencionales contienen cadmio a fin de tener estos colores brillantes, a partir de ahora se prohíbe utilizarlos. Los esmaltes rojo, naranja o amarillo sin cadmio existen pero son tonos pastel y tienen una densidad óptica muy por debajo de 3.

10 Con respecto a los tonos metalizados azul o verde, la densidad óptica es insuficiente. A fin de garantizar la densidad óptica de 3, es necesario llevar a cabo una impresión doble con una impresión en negro detrás del esmalte con color. Esto complica el procedimiento e incrementa los costes (precio de materias primas o también pérdida potencial de eficiencia en las líneas de producción).

15 La invención tiene como objetivo, por consiguiente, la provisión de un procedimiento de serigrafía a color sobre una hoja de material de polímero de un acristalamiento laminado, que tiene la combinación de las ventajas anteriormente mencionadas, en particular, que puede llevarse a cabo en un paso único con tiempos de "seco al tacto" que no exceden los 30 minutos, preferentemente 10 minutos y en particular 5 minutos. Los inconvenientes ligados al esmaltado en las caras 2 y 4 anteriormente descritos, en particular la necesidad de una etapa adicional que utiliza un horno de recocido (cara 2), y la creación del defecto óptico en la cara 4, deberán eliminarse.

20 Este objetivo se alcanza por la invención que tiene por objetivo una composición adecuada para la impresión a color por serigrafía de una hoja de material de polímero destinada para ser parte de un acristalamiento laminado, caracterizada por que comprende:

- 10% a 15% en peso de butiral de polivinilo,
- 32% a 45% en peso de al menos un disolvente constituido predominantemente por al menos un diéster de ácido dicarboxílico alifático, y
- 30 - al menos un pigmento blanco en una cantidad y con una superficie específica que se seleccionan de manera que la viscosidad de Brookfield de la composición a 20°C esté comprendida entre 9 y 13 Pa·s.

35 Esta composición tiene una reología y una afinidad (tensión superficial) con respecto a la pantalla de serigrafía y al sustrato de material de polímero que la hacen perfectamente adecuada para este procedimiento, en particular en condiciones atmosféricas de trabajo, tales como 10°C a 25°C, preferentemente 12°C a 15°C y 20% a 70%, preferentemente como máximo 30% de humedad, y que garantizan un resultado de impresión equivalente a la impresión sobre vidrio plano. La tinta desarrollada de esta manera hace posible obtener, con un solo paso de serigrafía, las calidades ópticas altas, en particular la ausencia de poros y la densidad óptica suficiente anteriormente mencionadas, simultáneamente a tiempos cortos de seco al tacto compatibles con un procedimiento en línea. Además, la fuerza cohesiva, o la adhesión entre los constituyentes de un acristalamiento laminado que comprende una hoja de material de polímero impresa mediante serigrafía con esta composición le permite satisfacer los criterios vigentes en todos los países. La adhesión del laminado con la hoja de material de polímero (especialmente, el adhesivo intermedio) impresa se valida mediante diversas pruebas mecánicas, incluyendo una prueba de torsión y la prueba por caída de bola, por medio de valores umbrales definidos por las normas y las especificaciones del fabricante.

40 La hoja de material de polímero es un adhesivo intermedio entre dos hojas de vidrio, tal como de butiral de polivinilo, etileno/acetato de vinilo, etc. o un adhesivo intermedio entre una hoja de vidrio y, por ejemplo, una hoja de policarbonato o acrílico (polimetacrilato de metilo o similar) tal como de poliuretano, o consiste en cualquier otro tipo de material de polímero transparente, por ejemplo, policarbonato, acrílico, una resina de ionómero, etc.

45 La hoja impresa de material de polímero también satisface, en el acristalamiento laminado, las regulaciones en términos de envejecimiento/resistencia a la niebla salina, resistencia a los ácidos o también a la radiación UV, garantizando de esta manera la durabilidad del producto acabado independientemente de sus condiciones de uso.

50 El color de impresión obtenido por esta composición es variable: blanco, cualquier tonalidad de gris, azul de índice de color PB15:3, verde de índice de color PG7, etc., cada uno por adición de una cantidad seleccionada, por ejemplo del orden de poco % en peso, de uno o varios pigmentos correspondientes.

55

De acuerdo con las características preferidas de la composición de la invención:

- 5 - el butiral de polivinilo que contiene tiene un peso molecular evaluado por cromatografía por permeación en gel que se centra alrededor de un valor como máximo igual a 90.000 y, por orden de preferencia creciente, a 80.000, 70.000, 60.000 y 50.000 y al menos igual a 20.000, preferentemente a 30.000 en equivalentes de poliestireno;
- la tasa de [OH] del butiral de polivinilo que contiene corresponde a un porcentaje en peso de alcohol de polivinilo de entre 17% y 22%;
- 10 - dicho al menos un diéster de ácido dicarboxílico alifático se selecciona entre un succinato, un glutarato y un adipato, en particular de di(alquilo de C1 a C6), preferentemente de dimetilo, dietilo, dipropilo o dibutilo y, de forma particularmente preferida, de dimetilo, pudiendo estar contenidos varios de estos diésteres en la mezcla;
- dicho al menos un pigmento blanco comprende dióxido de titanio, preferentemente rutilo;
- dicho al menos un pigmento blanco se encuentra en una cantidad comprendida entre 32% y 42% en peso;
- 15 - dicho al menos un disolvente está constituido minoritariamente de éter de glicol, tal como éter dimetilico de trietilenglicol;
- contiene 0,5% a 3% en peso de negro de carbón; este constituyente hace posible incrementar la densidad óptica;
- comprende una cantidad eficaz de plastificante como agente humectante, tal como 5% a 12% en peso de un éster de benzoato, un ftalato y/o su derivado, un adipato y/o su derivado, un éster de ácido graso, un trimelitato de trioctilo, una triacetina, un glicerol, un propilenglicol, un sorbitol o un diisobutirato de trimetilpentanodiol, solo o como una mezcla de varios de ellos;
- 20 - comprende una cantidad eficaz de un agente modificador de la tensión superficial que no contiene silicona, en particular 0,5% a 2% en peso de poliacrilato.

La invención tiene por otra parte como objetivos:

- 25 - un procedimiento de impresión por serigrafía de una hoja de material de polímero destinada para ser parte de un acristalamiento laminado, en el cual se aplica sobre la hoja una composición tal como se describe anteriormente, a través de una pantalla de serigrafía, preferentemente con un grosor de la capa húmeda de entre 10 y 50 μm , y de forma particularmente preferida al menos igual a 20 μm (la procesabilidad industrial de este procedimiento se demuestra en particular por el hecho de que este grosor húmedo se logra preferentemente en un solo paso de serigrafía); para una hoja de material de polímero que actúa como una
- 30 - capa intermedia en un acristalamiento laminado, la composición química de la tinta se ha optimizado a fin de garantizar que con un pequeño grosor depositado, la impresión sobre la capa intermedia garantiza una buena calidad de desgasificación y de curado en autoclave, que constituyen etapas obligatorias para obtener un acristalamiento laminado;
- 35 - una hoja de material de polímero destinada para ser parte de un acristalamiento laminado, e impresa por serigrafía por medio de una composición tal como se describe anteriormente, consistiendo la hoja de material de polímero preferentemente en butiral de polivinilo o en etileno/acetato de vinilo, o en cualquier otro material de polímero transparente tal como el poliuretano, policarbonato, polimetacrilato de metilo u otro acrílico, resina de ionómero, etc.; y
- 40 - un acristalamiento laminado que comprende tal hoja de material de polímero.

La invención se ilustra ahora por los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

- 45 - Por serigrafía de una hoja intermedia de butiral de polivinilo con una tinta de composición detallada en la tabla siguiente se obtiene, después de ensamblarla con dos hojas de vidrio sodocálcico flotado, un acristalamiento laminado de calidad mecánica alta y que tiene impresión en gris de calidad óptica alta como se describe anteriormente. El tiempo de "seco al tacto" de 10 minutos es corto y compatible con un procedimiento industrial continuo en línea.

ES 2 701 766 T3

En la tabla siguiente, todas las proporciones se indican como porcentajes en peso.

CONSTITUYENTE	No. CAS	% EN PESO	% EN PESO MÍNIMO Y MÁXIMO
BUTIRAL DE POLIVINILO	63148-65-2	13	10/15
AGENTE HUMECTANTE	27987-25-3	9,5	5/12
NEGRO DE CARBÓN	133386-4	1,5	0,5/3
DIÓXIDO DE TITANIO RUTILO	1317-80-2	36	32/42
DIÉSTER	627-93-0 1119-40-0 106-65-0	23	16/45
DISOLVENTE DE DIÉTER DE GLICOL	112-49-2	16	0/22
AGENTE MODIFICADOR DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL	26376-86-3	1	0,5/2

- 5 El peso molecular del butiral de polivinilo se evalúa de la siguiente manera. Se preparan disoluciones de polvos de butiral de polivinilo con una concentración de 3 g/l en tetrahidrofurano, después se inyectan en una columna de cromatografía por permeación en gel de tipo Waters Styragel HR4E, 1 ml/min de tetrahidrofurano. Los cromatogramas se establecen utilizando un detector evaporativo de dispersión de luz. El pico ancho observado a 7-7,1 minutos indica pesos, en equivalentes PS, de 46.000-55.000, es decir prácticamente centrados alrededor de 50.000.
- La tasa de [OH] del butiral de polivinilo corresponde a un porcentaje en peso de alcohol de polivinilo de 18%.
- 10 El agente humectante también actúa como plastificante, es decir que permite una mayor deformación de la película de tinta impresa sin degradación de sus propiedades ópticas. Aquí se trata del ftalato de dimetilciclohexilo.
- La superficie específica del negro de carbón es de 65 m²/g, siendo adecuados en general valores de 40 a 150 m²/g,.
- El diéster es una mezcla de 60% en peso de glutarato de dimetilo, 20% en peso de succinato de dimetilo y 20% en peso de adipato de dimetilo.
- 15 El disolvente de diéter de glicol es el éter dimetílico de trietilenglicol.
- El agente modificador de la tensión superficial es un copolímero de acrilato de 2-etilhexilo; no contiene silicona.
- La viscosidad de Brookfield de la tinta a 20°C es de 11 Pa·s, siendo adecuados valores comprendidos entre 9 y 13 Pa·s dentro del marco de la invención. Esta medición se lleva a cabo de la siguiente manera. La viscosidad de la tinta se reduce a un valor estable por rotación durante al menos 8 horas de un rodillo en la tinta. Se extrae una muestra de esta última, sobre la cual se mide la viscosidad utilizando un viscosímetro de placa cónica.
- 20 Utilizando un dispositivo X-Rite 341, se mide una densidad óptica de más de 3 para los motivos grises impresos sobre el acristalamiento laminado. Por consiguiente, se obtiene la opacidad requerida.
- La resolución de los motivos impresos es satisfactoria.
- 25 La adhesión del laminado intermedio impreso se demuestra al satisfacer las pruebas de "ball drop" (caída de esferas) de acuerdo con el reglamento N° 43, Apéndice 42, del acuerdo E/ECE/324, E/ECE/TRANS/505, que se refiere a la adopción de prescripciones técnicas uniformes aplicables a los vehículos con ruedas, a los equipos y a las piezas susceptibles de ser montadas o utilizadas sobre un vehículo con ruedas y a las condiciones para el reconocimiento recíproco de las homologaciones otorgadas conforme a estas prescripciones.

REIVINDICACIONES

1. Acristalamiento laminado que comprende una hoja de material de polímero impresa a color por serigrafía por medio de una composición que comprende:
 - 10% a 15% en peso de butiral de polivinilo;
- 5 2. Acristalamiento laminado según la reivindicación 1, caracterizado por que el butiral de polivinilo de la composición tiene un peso molecular evaluado mediante cromatografía por permeación en gel que se centra alrededor de un valor como máximo igual a 90.000 y, por orden de preferencia creciente, a 80.000, 70.000, 60.000 y 50.000 en equivalentes de poliestireno.
 - 32% a 45% en peso de al menos un disolvente constituido mayoritariamente de al menos un diéster de ácido dicarboxílico alifático; y,
 - al menos un pigmento blanco en una cantidad y con una superficie específica que se seleccionan de tal manera que la viscosidad de Brookfield de la composición a 20°C esté comprendida entre 9 y 13 Pa·s.
- 10 3. Acristalamiento laminado según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el butiral de polivinilo de la composición tiene un peso molecular evaluado mediante cromatografía por permeación en gel que se centra alrededor de un valor al menos igual a 20.000, preferentemente a 30.000 en equivalentes de poliestireno.
- 15 4. Acristalamiento laminado según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la tasa de [OH] del butiral de polivinilo de la composición corresponde a un porcentaje en peso de alcohol de polivinilo comprendido entre 17% y 22%.
- 20 5. Acristalamiento laminado según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho al menos un diéster de ácido dicarboxílico alifático se selecciona entre un succinato, un glutarato y un adipato.
- 25 6. Acristalamiento laminado según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho al menos un pigmento blanco comprende dióxido de titanio.
- 30 7. Acristalamiento laminado según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho al menos un pigmento blanco comprende dióxido de titanio rutilo.
8. Acristalamiento laminado según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho al menos un pigmento blanco está en una cantidad comprendida entre 32% y 42% en peso de la composición.
9. Acristalamiento laminado según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho al menos un disolvente está constituido minoritariamente de éter de glicol.
10. Acristalamiento laminado según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho al menos un disolvente está constituido minoritariamente de éter dimetílico de trietilenglicol.
11. Acristalamiento laminado según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la composición contiene 0,5% a 3% en peso de negro de carbón.
12. Acristalamiento laminado según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la composición comprende una cantidad eficaz de plastificante como agente humectante.
- 35 13. Acristalamiento laminado según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la composición comprende una cantidad eficaz de agente modificador de tensión superficial que no contiene silicona.