

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 637**

51 Int. Cl.:

C03C 8/14 (2006.01)

C03C 17/00 (2006.01)

C03C 17/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2010 PCT/EP2010/066490**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.05.2011 WO11051459**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2010 E 10778925 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 2493828**

54 Título: **Lámina de vidrio recubierta**

30 Prioridad:

30.10.2009 EP 09174626

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

05.06.2019

73 Titular/es:

**AGC GLASS EUROPE (100.0%)
Avenue Jean Monnet 4
1348 Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

**PIETERS, RONNY y
PIERRE, DAVID**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 715 637 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

Lámina de vidrio recubierta

5 La presente invención se refiere a láminas de vidrio recubiertas, en particular a láminas de vidrio con una capa de barniz formada sobre una superficie de la misma, y a tales láminas de vidrio que pueden tratarse térmicamente y que pueden manipularse antes de tal tratamiento térmico posible. Por "capa de barniz", en el presente documento quiere decirse pintura, esmalte, barniz u otro tipo de capas de color decorativas.

10 Las láminas de vidrio según esta invención pueden tener diversas aplicaciones. Las láminas de vidrio barnizadas pueden usarse, por ejemplo, con fines decorativos, en muebles, armarios, como puertas de muebles, como divisiones, en mesas, estanterías, en baños, en expositores de tiendas, como revestimiento de paredes, en entornos exteriores y como antepechos. Tal barniz también puede usarse en paneles de acristalamiento de automóviles, o al menos en partes de este acristalamiento, por ejemplo, en las partes periféricas de parabrisas. Cada vez más de estas aplicaciones necesitan láminas de vidrio templado, ya que las láminas de vidrio templado tienen la ventaja de ser más resistentes a la rotura. También están empezado a usarse con frecuencia otros tratamientos térmicos: flexión, por ejemplo.

20 Convencionalmente, las láminas de vidrio barnizadas pueden producirse según diversos procesos.

25 En un proceso conocido, una lámina de vidrio se cubre con una capa de pintura de base orgánica que entonces se seca y/o se cura en un horno, por ejemplo, a aproximadamente 150°C durante aproximadamente 10 minutos. La pintura de base orgánica puede comprender, por ejemplo, una resina de poliuretano, una resina alquídica o una resina acrílica. Antes de aplicar la capa de pintura, el vidrio puede tratarse con un silano. Cuando las láminas de vidrio barnizadas convencionales cubiertas con una capa de pintura de base orgánica se tratan térmicamente a alta temperatura, el barniz se quema, se deteriora o puede destruirse completamente. Tales láminas de vidrio barnizadas convencionales generalmente no sobrevivirán a temperaturas de más de 200°C sin degradación. Cuando la lámina de vidrio se temple antes de barnizarse, esto necesita que la lámina de vidrio tenga ya su dimensión final, dado que no es posible cortar y esmerilar una lámina de vidrio templado. Esto no permite una producción en masa y continua.

30 En otro proceso conocido, una lámina de vidrio se cubre con una capa de esmalte curable con IR o UV, entonces se cura y finalmente se trata térmicamente a aproximadamente 600°C. La etapa de curado proporciona una resistencia mecánica limitada (el resultado de la prueba de Clemen es de menos de 50 g) a la lámina de vidrio recubierta para permitir que se manipule en la línea de fabricación hasta que alcance el horno en el que tiene lugar el tratamiento térmico. No obstante, la etapa de curado no proporciona una resistencia mecánica y al agua suficiente para que la lámina de vidrio recubierta sea resistente al transporte, por camión, por ejemplo, se corte, se trabaje en los bordes o se almacene, antes de la etapa de tratamiento térmico. Es necesario que tal vidrio esmaltado convencional se trate térmicamente inmediatamente tras la producción y en la misma línea de producción.

40 Más recientemente, se han desarrollado láminas de vidrio barnizadas proporcionando sobre las láminas de vidrio un recubrimiento que comprende, en orden, una primera capa que comprende un esmalte y una segunda capa que comprende una resina (documento WO2007104752). Tales láminas de vidrio pueden manipularse y transportarse antes del tratamiento térmico sin dañar el recubrimiento; pueden cortarse y esmerilarse antes del tratamiento térmico sin provocar que el recubrimiento se desprenda o se dañe en los bordes de la línea de corte; además pueden ofrecer, antes del tratamiento térmico, una buena resistencia bajo agua corriente. Hablando generalmente, la segunda capa está presente temporalmente, para proporcionar resistencia a la lámina de vidrio barnizada antes del tratamiento térmico; está prevista su eliminación o destrucción tras el tratamiento térmico. No obstante, aunque este sistema de dos capas puede ofrecer una buena resistencia a arañazos antes del tratamiento térmico, hemos observado que, durante el proceso de fabricación, la resistencia de la primera capa antes de la deposición de la segunda capa puede ser escasa y que herramientas de manipulación, como rodillos transportadores o ventosas, pueden dañar la primera capa antes de su protección mediante la segunda capa, conduciendo a defectos en el producto final.

50 También se han descrito otros ejemplos de las láminas de vidrio barnizadas en la solicitud de patente europea EP1298099A1 y la patente US4420501.

60 El objeto de la invención es una lámina de vidrio que tiene un recubrimiento de esmalte proporcionado sobre al menos una superficie de dicha lámina de vidrio, estando el recubrimiento en contacto directo con la lámina de vidrio y extendiéndose por más del 90% de la superficie de la lámina de vidrio, comprendiendo el recubrimiento entre el 11 y el 25% de material orgánico, expresado en porcentaje en peso, determinándose el material orgánico analizando una cantidad del material de recubrimiento, exento de posibles disolventes residuales, raspado de una lámina de vidrio recubierta curada pero todavía no sinterizada mediante un análisis termogravimétrico realizado al aire, desde 20 hasta 1000°C, con un aumento de temperatura de 10°C/min y consistiendo el material orgánico esencialmente en polímeros y, teniendo tras el curado, una temperatura de transición vítrea de al menos 20°C.

A menos que se indique lo contrario, las referencias a temperaturas en el presente documento son referencias a temperaturas de horno, es decir temperaturas de atmósfera, en las que se produce el calentamiento o tratamiento térmico. Por "tratamiento térmico", pretende decirse una operación de flexión y/o de templado térmico y/o de endurecimiento térmico y/u otro proceso de calentamiento comparable. Tal tratamiento térmico puede implicar calentar o exponer la lámina de vidrio que porta el barniz a una temperatura mayor de aproximadamente 560°C y, por ejemplo, de entre 560°C y 750°C en la atmósfera, durante entre 2 minutos y 20 minutos, preferiblemente durante un máximo de 15 minutos, dependiendo del grosor de la lámina de vidrio y el horno usado. El término "lámina de vidrio tratada térmicamente" tal como se usa en el presente documento significa que la lámina de vidrio ha experimentado un tratamiento térmico. Por curado, pretende decirse una etapa que permite que se endurezca un recubrimiento de pintura, barniz o esmalte líquido. El curado implica generalmente al menos secado (evaporación de disolventes), pero también puede implicar reacciones químicas, tal como la reticulación de cadenas poliméricas.

La presente invención proporciona una lámina de vidrio que tiene un recubrimiento de esmalte proporcionado sobre al menos una superficie de dicha lámina de vidrio. Ventajosamente, el recubrimiento de esmalte según la invención comprende entre el 11 y el 25% de material orgánico.

Tal contenido aumentado de material orgánico en el recubrimiento de esmalte puede proporcionar propiedades de resistencia mecánica ventajosas antes del tratamiento térmico. Las láminas de vidrio según la invención pueden manipularse con herramientas de manipulación comunes (por ejemplo, rodillos, ventosas) y transportarse antes del tratamiento térmico sin dañar el recubrimiento, por ejemplo, sin crear arañazos. Pueden cortarse y esmerilarse antes del tratamiento térmico sin provocar que el recubrimiento se desprenda o se dañe en los bordes de la línea de corte. Adicionalmente, pueden ofrecer, antes del tratamiento térmico, una buena resistencia bajo agua corriente, evitando el desprendimiento o la destrucción del recubrimiento cuando, por ejemplo, se laven las láminas de vidrio o se trabaje en los bordes. Además, estas propiedades pueden alcanzarse con una única capa recubierta sobre las láminas de vidrio, lo que puede ser más fácil, más barato y requerir menos tiempo que los procesos conocidos previos que necesitan dos capas.

Además, los inventores han encontrado sorprendentemente que las composiciones de recubrimiento según la invención pueden curarse a menores temperaturas y/o más rápidamente que los recubrimientos conocidos previos para las láminas de vidrio barnizadas.

La presente invención tiene ventajas particulares en relación con las láminas de vidrio barnizadas que pueden tratarse térmicamente. El término "lámina de vidrio que puede tratarse térmicamente" tal como se usa en el presente documento significa que la lámina de vidrio barnizada según la invención está adaptada para experimentar un tratamiento térmico sin crear defectos (por ejemplo, defectos estéticos en el barniz) y todavía tiene una buena adhesión entre la lámina de vidrio y el barniz.

El recubrimiento de esmalte según la invención comprende entre el 11 y el 25% de material orgánico. Tal límite superior de material orgánico en el recubrimiento de esmalte permite evitar el denominado fenómeno "polvo de estrellas" que puede observarse en un vidrio pintado mediante transmitancia de la luz. Se manifiesta cuando un recubrimiento de pintura no es completamente homogéneo y muestra algunos agujeros (microscópicos). Estos agujeros permiten que la luz atraviese el recubrimiento, y por tanto sea visible cuando se mira desde el lado del vidrio, mostrando pequeños puntos de luz.

Con el fin de medir tal contenido de material orgánico, se analiza una cantidad (generalmente del orden de 1 a 2 gramos) del material de recubrimiento raspado de una lámina de vidrio recubierta curada, pero no tratada térmicamente, se analiza mediante análisis termogravimétrico (TGA). El TGA se lleva a cabo al aire, desde 20 hasta 1000°C, con un aumento de temperatura de 10°C/min. El contenido de material orgánico se determina mediante la cuantificación del material, exento de posibles disolventes residuales, que se quema durante el TGA, hasta que no se observa más pérdida de peso. Generalmente, el material orgánico está totalmente quemado cuando se alcanzan los 500°C.

Las láminas de vidrio según la presente invención, no tratadas térmicamente o tratadas una vez térmicamente, pueden ofrecer además ventajosamente propiedades similares a las láminas de vidrio barnizadas que no pueden tratarse térmicamente convencionales en términos de adhesión del recubrimiento al vidrio, resistencia química, resistencia mecánica y resistencia al pegamento. En particular, una lámina de vidrio no tratada térmicamente o una tratada térmicamente según la presente invención puede presentar una o más de las siguientes propiedades:

| | |
|--|--|
| Opacidad | Transmitancia luminosa <5%, preferiblemente <1%, más preferiblemente <0,1% |
| Prueba de abrasión (1000 revoluciones) | Se elimina como máximo el 20% del recubrimiento (tal como se define en el presente documento) es removed, preferiblemente como máximo el 18% o como máximo el 17%. |

| | |
|--|--|
| Prueba de Clemen (según la norma ISO 1518-1992) | Ningún arañazo visible en el lado pintado, a 700 g, preferiblemente a 800 o 900 g, más preferiblemente a 1000 g |
| Péndulo de Persoz (según la norma ISO 1522-1998) | al menos 170 s, preferiblemente al menos 180 s |
| Prueba UV (según la norma ASTM G53-88, sin agua, a 60°C, mediante irradiación continua UVA 340 nm) | Sin cambio de color ($\Delta E^* < 2$) tras 1000 h – 300 W |
| Prueba de condensación (según la norma DIN 50 017 / 40°C / 98% de humedad relativa / 20 días) | Sin formación de ampollas |
| | Sin cambio de color ($\Delta E^* < 2$) |
| Resistencia al pegamento (en atmósfera húmeda a 35°C - muestras de vidrio con gotas de pegamento en el lado recubierto, durante 20 días) | Ninguna marca de pegamentos visible en el lado de vidrio con pegamentos acéticos, de alcoxilo y de oxima. Buena adhesión, sin separación |

La prueba de abrasión, prueba de Clemen, prueba de Persoz, la prueba UV y la prueba de condensación test se describen todas a continuación en el presente documento.

- 5 Según la invención, se proporciona un recubrimiento de esmalte sobre al menos una superficie de dicha lámina de vidrio. El término "esmalte" se usa en el presente documento igualmente para una composición de esmalte antes de ningún curado o tratamiento térmico, o una composición de esmalte que se seca o se cura, pero todavía sin sinterizar. Un esmalte comprende generalmente pigmentos y una frita de vidrio. Un esmalte también comprende generalmente un medio. El medio garantiza que las partículas sólidas estén en correcta suspensión y permite la aplicación y adhesión temporal del esmalte al sustrato. El medio es preferiblemente orgánico. Ejemplos de esmaltes
- 10 que deben adaptarse para el recubrimiento de la presente invención son esmalte 144001 negro 801029 de la empresa FERRO, esmalte AF2600-65-96 de la empresa JOHNSON MATTHEY y esmalte TEMPVER blanco 3400-06-011 o 3400-147A de la empresa FENZI.
- 15 Según la invención, el recubrimiento comprende entre el 11 y el 25% de material orgánico. Este material orgánico puede proceder del medio inicial de un esmalte comercial al que se le añaden compuesto orgánicos adicionales con el fin de alcanzar la cantidad deseada de material orgánico en el recubrimiento. Alternativamente, el recubrimiento de esmalte de la invención puede prepararse mezclando, entre otros, una frita de vidrio, pigmentos y compuestos orgánicos para obtener un recubrimiento de esmalte con la cantidad deseada de material orgánico.
- 20 Según la invención, el material orgánico consiste esencialmente en polímeros y, tras el curado, tiene una Tg (temperatura de transición vítrea) de al menos 20°C, preferiblemente al menos 25, 30, 35 o 40°C. Tales valores pueden ayudar adicionalmente a proporcionar propiedades de resistencia mecánica ventajosas antes del tratamiento térmico. Tales valores de Tg pueden garantizar que el recubrimiento, antes del curado y a las temperaturas usuales
- 25 implicadas durante el proceso de fabricación, no sea demasiado blando, lo que de lo contrario podría crear muy fácilmente arañazos en el recubrimiento.
- Preferiblemente, el material orgánico del recubrimiento, es decir una vez curado, comprende, o todavía más preferiblemente consiste esencialmente en, al menos un material seleccionado del grupo que consiste en polioles,
- 30 resinas alquídicas, acrílico, poliacrílico, poliacrilatos, polimetacrilatos, acrilamidas, melamina, policarbonatos, acrílico-estirenos, vinilo-acrílicos, uretanos, poliuretanos, poliésteres, poliolefinas, resinas alquídicas de uretano, poliurea, resinas amínicas, poliamidas, epoxis, epoxiésteres, resinas fenólicas, resinas de silicio, PVC, PVB, resinas a base de agua y productos de reacción de productos químicos fotocurables. El material orgánico del recubrimiento puede comprender también ventajosamente aditivos de pintura clásicos, tales como agente dispersante, agente de nivelación, agente fluidificante, agente anti-UV, catalizadores, agente humectante, promotor de la adhesión, agente deslustrador y/o agente estructurante. Más preferiblemente, el material orgánico del recubrimiento comprende un poliol y melamina.
- 35 El grosor del recubrimiento, una vez secado y/o curado, pero antes del tratamiento térmico, es de al menos 10 μm y es como máximo de 150 μm . Preferiblemente, el grosor del recubrimiento es de al menos 15 μm y es como máximo de 100 μm . Si el grosor del recubrimiento es demasiado bajo, puede no formar adecuadamente una lámina de vidrio barnizada con las propiedades de resistencia mecánica y al agua requeridas; si es demasiado alto, el curado puede no ser bueno y pueden producirse desprendimientos. Tales grosores pueden alcanzarse, durante el proceso de fabricación, mediante una o más aplicaciones de recubrimiento. Las referencias a grosores de capas en el presente
- 45 documento son referencias al grosor geométrico medio de la capa.

Según la invención, el recubrimiento está en contacto directo con el sustrato de vidrio. El sustrato de vidrio puede tratarse superficialmente, antes del recubrimiento, con un promotor de la adhesión para mejorar la adhesión del recubrimiento al vidrio, sin apartarse de esta realización. Este promotor de la adhesión puede comprender silano.

5 Según la invención, el recubrimiento de la invención se extiende por más del 90% de la superficie de la lámina de vidrio, preferiblemente por más del 95% de la superficie de la lámina de vidrio.

10 Con fines decorativos, puede darse color al recubrimiento. Si la lámina de vidrio se trata térmicamente, el color puede cambiar durante el tratamiento térmico, dependiendo de la composición del recubrimiento. Si esto ocurre, esto debe tenerse en cuenta en el producto que puede tratarse térmicamente, para garantizar que el color final, tras el tratamiento térmico, es tal como se desea. Alternativamente, si la lámina de vidrio se trata térmicamente, el color puede no cambiar durante el tratamiento térmico.

15 Con fines decorativos, el recubrimiento puede ser opaco o traslúcido. También puede estar estructurado o deslustrado.

20 El sustrato usado puede ser vidrio plano, en particular vidrio flotado de diversos grosores (entre 1,8 y 10,2 mm, por ejemplo); puede ser vidrio sódico-cálcico y puede ser vidrio transparente, extratransparente, de color, deslustrado o limpiado con chorro de arena. Las láminas de vidrio según la invención pueden tener un tamaño mayor de 1 m x 1 m. Pueden tener tamaños, conocidos como PLF, de por ejemplo 3,21 m x 6 m o 3,21 m x 5,50 m o 3,21 m x 5,10 m o 3,21 m x 4,50 m o tamaños, conocidos como DLF, de por ejemplo 3,21 m x 2,50 m o 3,21 m x 2,25 m. Aunque la presente invención se ha descrito principalmente en relación con sustratos de vidrio, también puede aplicarse a sustratos metálicos o sustratos de plástico.

25 Según algunas realizaciones, la presente lámina de vidrio recubierta puede comprender un recubrimiento adicional, recubierto por encima del recubrimiento de esmalte, además del sustrato de vidrio. Esto puede ayudar a aumentar todavía la resistencia mecánica de la lámina de vidrio barnizada. Tal capa de recubrimiento adicional puede ser del tipo de la segunda capa descrita en el documento WO2007104752, es decir una capa que comprende una resina y opcionalmente, cargas de esmaltes. Esta resina puede comprender al menos un material del grupo que consiste en productos químicos fotocurables, resinas de poliéster, resinas alquídicas, acrílico, acrilamida, acrílico-estireno, vinilo-acrílico, uretano, poliuretano, poliéster, resinas alquídicas de uretano, resinas amínicas, poliamida, epoxi, epoxiéster, resinas fenólicas, resinas de silicio, PVC, PVB y resinas a base de agua. Tal capa de recubrimiento adicional puede tener, una vez curada, un grosor en el intervalo de 5 a 50 µm.

35 El curado del recubrimiento puede implementarse mediante temperatura, radiaciones UV, IR o NIR, mediante haz de electrones y/o mediante calentamiento por inducción.

40 Cuando se considera el curado bajo radiaciones IR, preferiblemente, el recubrimiento se cura a una temperatura de al menos 150°C o al menos 175°C y/o que no supere los 300°C, preferiblemente que no supere los 275°C; esto puede tardar aproximadamente de 1 a 20 minutos, preferiblemente de 2 a 15 minutos (en un horno estático); o, en un horno industrial, esto puede tardar aproximadamente de 5 a 10 minutos con una temperatura máxima medida en el vidrio de aproximadamente 200-250°C. Cuando se considera el curado mediante haz de electrones, esto puede requerir al menos 40 keV. Cuando se considera el curado mediante UV, esto puede requerir al menos 250 mJ/m².

45 El recubrimiento puede aplicarse mediante cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo, los procesos de recubrimiento por rodillos o recubrimiento en cortina, el proceso de pulverización o proceso de flujo. También puede usarse el método de serigrafía, especialmente si solo deben recubrirse partes de la lámina de vidrio.

50 Cuando una lámina de vidrio según la presente invención se trata térmicamente, el recubrimiento se funde y se sinteriza, y el material orgánico se quema. La sinterización puede producirse a temperaturas de aproximadamente 600-700°C o superiores.

55 Preferiblemente, una lámina de vidrio según la invención, una vez templada o sometida a temple térmicamente, puede usarse como vidrio de seguridad en edificios, según la norma EN12150-1:2000. Preferiblemente, una lámina de vidrio según la invención, una vez templada o sometida a temple, se rompe según la prueba de fragmentación de la norma prEN14-179-1:2001 o EN1863-1:2000.

60 Ahora se describirán adicionalmente realizaciones de la invención, solo a modo de ejemplos, junto con algunos ejemplos comparativos, no según la invención. La tabla I resume todos los ejemplos y ejemplos comparativos.

Ejemplos 1 a 17

65 Se fabrican diversas mezclas que comprenden esmaltes disponibles comercialmente y pinturas disponibles comercialmente. La pintura se añade para proporcionar al esmalte un contenido aumentado de material orgánico, según la invención.

Los esmaltes usados en todos los ejemplos 1 a 17 se identifican en la tabla I. Aunque el esmalte TEMPVER blanco 3400-147A de la empresa FENZI, por ejemplo, comprende aproximadamente el 75% en peso de fritada y aproximadamente el 25% en peso de material orgánico (resina poliacrílica y plastificante).

5 En los ejemplos 1-3, 7-11 y 16-17, se usaron pinturas GLASSOREX de la empresa FENZI, con diversos colores definidos según el sistema RAL. Esas pinturas comprenden de manera general aproximadamente pigmentos, disolventes, una resina metacrílica, una resina melamínica y una resina epoxi. En los ejemplos 4-5 y 12-15 se usó un revestimiento transparente que incluye un aditivo anti-UV, de la empresa FENZI; en el ejemplo 6, el recubrimiento transparente no comprendía el aditivo anti-UV. El revestimiento transparente también comprende resina metacrílica, resina melamínica y resina epoxi.

10 Los esmaltes y las pinturas se mezclaron según diversas proporciones facilitadas en las columnas 2 y 4 de la tabla I. En algunos ejemplos, la cantidad de material orgánico medida mediante TGA se facilita en % en peso (columna 6 de la tabla I).

15 Láminas de vidrio flotado que tienen un grosor de 4 mm se transportan a lo largo de un recorrido mediante un transportador de rodillos. En primer lugar se lavan de la manera convencional. Entonces pasan bajo un recubridor por cortina, en el que se cubren con una mezcla que comprende un esmalte comercial y una pintura. Se han usado diferentes mezclas, para cada ejemplo, tal como se expone en las columnas 2 y 6 de la tabla I y se explicó anteriormente en el presente documento. El recubrimiento se curó entonces a temperatura moderada, según los parámetros expuestos en la columna 9 de la tabla I.

20 Los grosores del recubrimiento, una vez curado y antes del tratamiento térmico, se facilitan en la columna 7 de la tabla I. Los productos, tras el curado pero antes del tratamiento térmico (columnas 10 a 12 de la tabla I), muestran una resistencia al agua bajo agua corriente que es buena. La adherencia del recubrimiento al vidrio es buena; esto puede permitir un buen esmerilado sin defectos en los bordes. Los resultados de Persoz y Clemen son buenos. No se elimina mucho del recubrimiento tras una prueba de abrasión de 1000 revoluciones, lo que indica que tal recubrimiento puede resistir la manipulación y el transporte.

25 Los productos han resistido al tratamiento térmico y han mostrado, tras el tratamiento térmico (180 segundos a 680°C), buenos resultados de Persoz (columna 13 de la tabla I).

Ejemplos comparativos 1-3

35 En los ejemplos comparativos 1 a 3, el recubrimiento consiste solo en el esmalte y el contenido de material orgánico está por debajo del 11%. La resistencia de tal recubrimiento antes del tratamiento térmico es mucho menor: ninguna resistencia a la prueba de abrasión y ni ningún resultado de Persoz y Clemen es menor. Su resistencia bajo agua corriente no es aceptable, el trabajo en los bordes no es posible y aparecen arañazos inaceptables durante la manipulación y/o el transporte.

Ejemplos comparativos 4 y 5

40 En los ejemplos comparativos 4 y 5, el recubrimiento no incluye un esmalte; el recubrimiento consiste únicamente en la pintura pigmentada. El contenido de material orgánico en el recubrimiento es superior al 40%. Tal recubrimiento tiene una buena resistencia bajo el agua, al trabajo en los bordes o a arañazos, pero no puede tratarse térmicamente. El recubrimiento apenas se daña.

Ejemplos 18 a 28

50 Diversos vidrios recubiertos y curados según el primer conjunto de ejemplos se recubrieron con una capa de recubrimiento adicional haciéndolos pasar bajo un recubridor de cortina, en el que se aplica una pintura de poliuretano de la empresa FENZI que incluye aproximadamente el 50% en peso de cargas de esmalte, sobre el primer recubrimiento que comprende el esmalte y la pintura. Este segundo recubrimiento se seca directamente after la aplicación, durante aproximadamente 20 minutos a 200°C.

55 Los grosores de esta capa adicional, una vez curada y antes del tratamiento térmico del producto, se facilitan en la columna 8 en la tabla I. Los productos, una vez curados y antes del tratamiento térmico, muestran una resistencia aumentada (columnas 10 a 12 de la tabla I), en comparación con los productos con un único recubrimiento que comprende un esmalte y una pintura.

Ejemplo comparativo 6

60 Este ejemplo comparativo corresponde a un producto según el documento WO2007104752. Aunque la resistencia del producto de 2 capas antes del tratamiento térmico es buena, la resistencia del primer recubrimiento, antes de cubrirlo con el segundo recubrimiento protector, no es suficiente: pueden aparecer arañazos durante la manipulación en la línea de fabricación.

Pruebas

5 La prueba de abrasión puede usarse para predecir el comportamiento de las láminas de vidrio barnizadas según la invención cuando se mecaniza en los bordes, se transporta, se lava y/o se trata térmicamente. Una muestra cuadrada de 10 x 10 cm se mantiene sobre una placa de acero rotando a una velocidad de 65 a 75 rpm. Cada uno de dos brazos pesados en paralelo porta una pequeña rueda abrasiva específica (CS10F) que rota libremente alrededor de un eje horizontal. Cada rueda se apoya sobre muestra que debe someterse a prueba bajo el peso aplicado a cada brazo, que es una masa de 500 g. La combinación de las ruedas abrasivas y la placa de soporte rotatoria crea sobre la muestra una corona abrasiva, más o menos importante según la dureza del recubrimiento.

10 La cantidad de recubrimiento que se retira tras haber sometido la lámina de vidrio recubierta a 1000 revoluciones en una prueba de abrasión tal como se define en el presente documento se calcula tal como sigue:

15 - Se mide el peso de una lámina de vidrio recubierta: Pvidrio pintado.

- También se mide el peso de una lámina de vidrio idéntica que no está recubierta: Pvidrio.

20 - Entonces se calcula el peso del propio recubrimiento: Ppintura = Pvidrio pintado - Pvidrio.

- También puede calcularse una "relación de pintura" R.P.=; en realizaciones preferidas de la presente invención la relación de pintura puede ser de aproximadamente el 1 al 2% en peso.

25 - Entonces se proporciona y se pesa una muestra cuadrada de 10 cm x 10 cm de una lámina de vidrio recubierta de este tipo: Pmuestra pintada.

- Entonces se pesa la misma muestra tras haberse sometido a una prueba de abrasión de 1000 revoluciones con dos ruedas CS10 cargadas con 500 g cada una: Pmuestra sometida a prueba. El recubrimiento se elimina según una corona de abrasión (es decir una forma de rosquilla bidimensional).

30 - Entonces puede calcularse la cantidad de recubrimiento que se elimina:

35 La cantidad de recubrimiento máxima que puede eliminarse es de aproximadamente el 25%. Esto se debe al tamaño de la superficie de corona que experimenta abrasión en una muestra cuadrada de 10 x 10 cm y la relación de pintura aplicada generalmente.

El grosor de vidrio de las muestras sometidas a prueba tiene que igual que el grosor de vidrio usado en el cálculo de la R.P.

40 La prueba de Clemen se usa para evaluar la resistencia a los arañazos del recubrimiento. Se presiona una aguja con punta de carburo de tungsteno sobre el recubrimiento aplicando una carga sobre la aguja. La aguja se usa para arañar el recubrimiento a lo largo de una distancia de aproximadamente 60 mm. Pueden aplicarse varios pesos (desde 250 g hasta 2500 g con un intervalo de 250 g) sobre la misma muestra con una cierta distancia entre cada uno de los arañazos. Por tanto, pueden hacerse una serie de arañazos paralelos en la muestra. Los detalles completos de esta prueba se exponen en la norma internacional ISO 1518-1992.

45 La prueba UV se usa para simular el deterioro provocado por la luz del sol. Los detalles completos de esta prueba se exponen en la norma ASTM G53-88. Las muestras se exponen a luz ultravioleta. Las condiciones de exposición usadas en el presente documento son: lámpara UVA a 340 nm; potencia de la lámpara UV: 300 W; tiempo de la exposición a UV: 1000 horas; temperatura de la exposición a UV: 60°C; no se realizó una exposición por condensación. No debe aparecer ningún cambio de color tras la prueba, preferiblemente la variación de color ΔE^* debe ser menor de 2. ΔE^* se calcula tal como sigue: $\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$, donde L^* , a^* , b^* se miden en la escala CIElab.

50 La prueba de condensación se usa para evaluar el comportamiento de la muestra en atmósferas de ambiente húmedo y para localizar cualquier defecto de la protección de las muestras frente a la corrosión. Los detalles completos de esta prueba se exponen en la norma DIN50 017. Las condiciones usadas en el presente documento son: el 98% de humedad relativa; temperatura de 40°C; durante 20 días. No debe ser visible ninguna formación de ampollas es decir el desprendimiento local del barniz, tras la prueba.

55 La dureza del recubrimiento puede medirse con un péndulo de Persoz. Las muestras se acondicionan a una temperatura de 20°C durante al menos 24 horas antes de la medición de la dureza. La prueba de dureza según el péndulo se basa en el principio de que la amplitud de la oscilación del péndulo disminuirá más rápidamente cuando se soporta sobre una superficie más blanda. La prueba de Persoz mide el tiempo para que la amplitud disminuya desde 12° hasta 4°. Los detalles completos de esta prueba se exponen en la norma internacional ISO 1522-1998.

60

65

ES 2 715 637 T3

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|---------|------------------------------|--------------------|------|---|------|-------------------------------|----------------------------------|-------------|--|--|------------|--|
| TABLA 1 | Composición de recubrimiento | | | | | Grosor del recubrimiento [µm] | Grosor de la capa adicional [µm] | curado | tras el curado y antes del tratamiento térmico | | | tras el tratamiento térmico (180 s, a 680°C) |
| | Ej. | Esmalte | | Pintura añadida para proporcionar un contenido orgánico aumentado | | | | | contenido orgánico [% en peso] | % de recubrimiento eliminado tras Taber 1000 r | Persoz [s] | |
| 1 | 90% | blanco | 10% | RAL1015 | | 55 | - | 20min 250°C | | 198 | 950 | 407 |
| 2 | 90% | blanco | 10% | RAL 9010 | | 60 | - | 20min 250°C | | 175 | 700 | 443 |
| 3 | 90% | blanco | 10% | RAL 9003 | | 65 | - | 20min 250°C | | 178 | 750 | 440 |
| 4 | 90% | blanco | 10% | transp. + anti-UV | | 65 | - | 20min 250°C | | 178 | 650 | 438 |
| 5 | 90% | gris | 10% | transp. + anti-UV | 11,9 | 53 | - | 8min 200°C | 19% | 174 | - | - |
| 6 | 90% | blanco | 10% | transparente | | 52 | - | 20min 250°C | | 192 | 700 | 438 |
| 7 | 75% | blanco | 25% | RAL1015 | | 32 | - | 20min 250°C | | 212 | 950 | - |
| 8 | 75% | blanco | 25% | RAL1015 | | 55 | - | 20min 250°C | | 187 | 1050 | 371 |
| 9 | 75% | blanco | 25% | RAL 9003 | 13,5 | 57 | - | 20min 250°C | | 196 | 850 | 434 |
| 10 | 75% | blanco | 25% | RAL 9003 | | 57 | - | 10min 250°C | | 196 | 650 | 420 |
| 11 | 75% | blanco | 25% | RAL 9003 | 16,6 | 57 | - | 20min 250°C | | 195 | 650 | 438 |
| 12 | 75% | blanco | 25% | transp. + anti-UV | | 58 | - | 20min 250°C | 4,8% | 191 | 850 | 446 |
| 13 | 75% | blanco | 25% | transp. + anti-UV | 17,2 | 50 | - | 20min 250°C | 9,4% | 183 | 900 | 434 |
| 14 | 75% | negro ⁰ | 25% | transp. + anti-UV | 13,6 | 50 | - | 20min 250°C | 20,0% | 160 | - | - |
| 15 | 75% | gris | 25% | transp. + anti-UV | | 53 | - | 8min 200°C | 6,9% | 186 | - | - |
| 16 | 50% | blanco | 50% | RAL 9003 | | 50 | - | 20min 250°C | | 241 | 1100 | 381 |
| 17 | 50% | blanco | 50% | RAL 9003 | | 50 | - | 10min 250°C | | 233 | 1000 | 380 |
| Comp.1 | 100% | blanco | - | - | 9,3 | 55 | - | 20min 250°C | 25%, es decir, totalmente eliminado tras 600 r | 163* | 450* | 433 |
| Comp.2 | 100% | negro ¹ | - | - | 5,45 | 48 | - | 20min 200°C | | * | * | - |
| Comp.3 | 100% | negro ¹ | - | - | 4,6 | 51 | - | 20min 200°C | 25%, es decir, totalmente eliminado tras 500 r | 120* | * | - |
| Comp.4 | - | - | 100% | RAL1015 | | 40 | - | 10min 180°C | | 233 | 1450 | no puede tratarse térmicamente |
| Comp.5 | - | - | 100% | RAL 9003 | 50,1 | 45 | - | 10min 180°C | | - | - | no puede tratarse térmicamente |
| 18 | 90% | blanco | 10% | RAL1015 | | 55 | 17 | | | 221 | 1500 | - |
| 19 | 90% | blanco | 10% | transp. + anti-UV | | 65 | 13 | | | 193 | 1800 | 435 |
| 20 | 90% | blanco | 10% | transparente | | 52 | 23 | | | 207 | 1700 | 440 |
| 21 | 75% | blanco | 25% | RAL1015 | | 55 | 20 | | | 196 | 1700 | - |
| 22 | 90% | blanco | 10% | RAL 9010 | | 60 | ~ 20 | | | 192 | 1900 | 384 |
| 23 | 90% | blanco | 10% | RAL 9003 | | 65 | ~ 20 | | | 198 | 1900 | 403 |
| 24 | 75% | blanco | 25% | RAL 9003 | | 57 | ~ 20 | | | 213 | 1950 | 380 |
| 25 | 75% | blanco | 25% | RAL 9003 | | 57 | ~ 20 | | | 218 | 2300 | 330 |
| 26 | 75% | blanco | 25% | RAL 9003 | | 57 | ~ 20 | | | 195 | 2000 | 378 |
| 27 | 75% | blanco | 25% | transp. + anti-UV | | 58 | 14 | | | 220 | 1600 | 461 |
| 28 | 75% | blanco | 25% | transp. + anti-UV | | 50 | 18 | | | 210 | 1500 | 456 |
| Comp.6 | 100% | blanco | - | - | | 53 | 22 | | | 205 | 1400 | 436 |

esmalte blanco = esmalte TEMPVER Blanco 3400-147A de la empresa FENZI
 esmalte negro⁰ = esmalte 144001 negro 801029 de la empresa FERRO
 esmalte negro¹ = esmalte TEMPVER Negro 3400-990A de la empresa FENZI
 esmalte gris = esmalte TEMPVER Gris 3400-7077A de la empresa FENZI
 * resistencia bajo agua corriente y trabajo en los bordes no OK

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Lámina de vidrio que tiene un recubrimiento de esmalte proporcionado sobre al menos una superficie de dicha lámina de vidrio, estando el recubrimiento en contacto directo con la lámina de vidrio y extendiéndose por más del 90% de la superficie de la lámina de vidrio, comprendiendo el recubrimiento entre el 11 y el 25% de material orgánico, expresado en porcentaje en peso, determinándose el material orgánico analizando una cantidad del material de recubrimiento, exento de posibles disolventes residuales, raspada de una lámina de vidrio recubierta curada, pero todavía sin sinterizar, mediante un análisis termogravimétrico llevado a cabo al aire, desde 20 hasta 1000°C, con un aumento de temperatura de 10°C/min y consistiendo el material orgánico esencialmente en polímeros y teniendo, tras el curado, una temperatura de transición vítrea de al menos 20°C.
- 10 2.- Lámina de vidrio según cualquier reivindicación anterior, caracterizada porque el recubrimiento comprende pigmentos y una frita de vidrio.
- 15 3.- Lámina de vidrio según la reivindicación 1, caracterizada porque el material orgánico del recubrimiento comprende al menos un material seleccionado del grupo que consiste en polioles, resinas alquídicas, acrílico, poliacrílico, poliacrilatos, polimetacrilatos, acrilamidas, melamina, policarbonatos, acrílico-estirenos, vinilo-acrílico, uretanos, poliuretanos, poliésteres, poliolefinas, resinas alquídicas de uretano, poliurea, resinas amínicas, poliamidas, epoxis, epoxiésteres, resinas fenólicas, resinas de silicio, PVC, PVB, resinas a base de agua y productos de reacción de productos químicos fotocurables.
- 20 4.- Lámina de vidrio según la reivindicación anterior, caracterizada porque el material orgánico del recubrimiento comprende un poliol y melamina.
- 25 5.- Lámina de vidrio según cualquier reivindicación anterior, caracterizada porque el grosor del recubrimiento está en el intervalo de desde 10 hasta 150 µm.
- 30 6.- Lámina de vidrio según la reivindicación anterior, caracterizada porque el grosor del recubrimiento está en el intervalo de desde 15 hasta 100 µm.
- 35 7.- Lámina de vidrio según cualquier reivindicación anterior, caracterizada porque la lámina de vidrio comprende un recubrimiento adicional, recubierto sobre el recubrimiento de esmalte, además de la lámina de vidrio.
- 8.- Lámina de vidrio según cualquier reivindicación anterior, caracterizada porque la lámina de vidrio puede tratarse térmicamente.