

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 709**

51 Int. Cl.:

C03C 3/00	(2006.01)
C03C 8/02	(2006.01)
C03C 8/04	(2006.01)
C03C 8/14	(2006.01)
C03C 17/00	(2006.01)
C03C 17/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2014 PCT/US2014/053046**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2015 WO15031555**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2014 E 14762184 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 3038980**

54 Título: **Sustrato de vidrio pintado termotratable y/o método para fabricarlo**

30 Prioridad:

30.08.2013 US 201314014996

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

03.02.2020

73 Titular/es:

**GUARDIAN GLASS, LLC (100.0%)
2300 Harmon Road
Auburn Hills MI 48326 , US**

72 Inventor/es:

**MING, YAQIANG y
DEVISETTI, SURESH**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 739 709 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

Sustrato de vidrio pintado termotratable y/o método para fabricarlo

5 Las realizaciones de esta invención se refieren a sustratos de vidrio pintados y/o métodos para fabricarlos. Más especialmente, las realizaciones se refieren a sustratos de vidrio pintados termotratables que tienen un 5-10 % en peso de contenido orgánico en estado tal cual se deposita y/o métodos para fabricarlos. Los productos pintados de estas realizaciones tienen, de forma ventajosa, una buena durabilidad antes y después del tratamiento térmico y/o presentan un gran cambio de color después del tratamiento térmico.

10

Antecedentes y resumen de realizaciones ilustrativas de la invención

El vidrio de color es cada vez más popular en aplicaciones residenciales, comerciales e interiores, p. ej., como artículo decorativo para proporcionar colores vibrantes estéticamente agradables a la vida humana.

15

Se han utilizado diversos procesos para crear estos productos, que a menudo implican una primera y/o una segunda superficie pintada o lacada. Por ejemplo, un sustrato de vidrio puede estar cubierto con una capa de pintura de base orgánica que luego se seca y/o cura en un horno. Las pinturas típicas con base orgánica pueden comprender, por ejemplo, resina de poliuretano, resina alquídica, resina acrílica y/o similares. Antes de aplicar la pintura, el vidrio puede tratarse con un silano. Desafortunadamente, sin embargo, cuando los sustratos de vidrio lacados convencionales cubiertos con una capa de pintura de base orgánica se tratan con calor a alta temperatura, la laca se quema, se deteriora y/o puede destruirse por completo. De hecho, los sustratos de vidrio lacados convencionales no sobreviven de forma general a temperaturas superiores a 200 °C o 250 °C sin sufrir algún tipo de degradación. Como resultado de ello, los sustratos lacados de este tipo deben conformarse, dimensionarse, cortarse, rectificarse, sellarse los bordes y/o procesarse de otro modo antes del tratamiento térmico (p. ej., fortalecimiento por calor y/o templado térmico) antes del lacado, ya que dichos procesos no son posibles después del tratamiento térmico. Este requisito, desafortunadamente, supone retos significativos en cuanto a la producción en masa y continua.

20

25

Como otro ejemplo, un sustrato de vidrio puede cubrirse con una capa de esmalte curable mediante radiación infrarroja (IR) o ultravioleta (UV) y luego curarse, pudiendo llevarse a cabo a continuación el tratamiento térmico. Está previsto que el proceso inicial de curado proporcione una resistencia mecánica limitada al sustrato de vidrio recubierto, p. ej., para permitir su manejo en la cadena de producción hasta que llegue al horno donde vaya a tener lugar el tratamiento térmico. Sin embargo, desafortunadamente el proceso de curado no suele proporcionar una resistencia mecánica ni al agua suficiente para permitir que el sustrato de vidrio recubierto sea transportado, cortado, trabajado en sus bordes, almacenado y/o de otro modo procesado antes del tratamiento térmico. Por tanto suele ser necesario que este tipo de vidrio esmaltado convencional se trate térmicamente inmediatamente después de la producción y en la misma cadena de producción.

30

35

También se han desarrollado otros sustratos de vidrio lacados proporcionando sobre los sustratos de vidrio un recubrimiento que comprende, en orden y alejándose del sustrato, una primera capa que comprende un esmalte y una segunda capa que comprende una resina. Véase, por ejemplo, WO 2007/104752. Estos sustratos de vidrio pueden manipularse y transportarse antes del tratamiento térmico sin dañar el recubrimiento. Por ejemplo, pueden cortarse y rectificarse antes del tratamiento térmico sin que el recubrimiento se desprenda o se dañe en los márgenes de la línea de corte. También pueden ofrecer buena resistencia, al menos a veces, al agua corriente, al menos antes del tratamiento térmico. En términos generales, la segunda capa está presente para proporcionar resistencia temporal al sustrato de vidrio lacado antes del tratamiento térmico, y está previsto que esta se elimine o destruya después del tratamiento térmico. Desafortunadamente, aunque este sistema de dos capas puede ofrecer una buena resistencia al rayado antes del tratamiento térmico, la resistencia de la primera capa antes de depositar la segunda capa es a veces deficiente. Como resultado de ello, las herramientas de manipulación, tales como rodillos transportadores, dispositivos de succión y/o similares, pueden dañar a veces la primera capa antes de que esté protegida por la segunda capa, dando lugar de este modo a defectos en el producto final.

40

45

50

El documento de referencia US-2012/0196099 A1 se refiere a una lámina de vidrio que comprende, sobre una superficie, un recubrimiento de esmalte, en donde el recubrimiento comprende entre 11 % y 40 % en peso de un material orgánico, con respecto a un peso total del recubrimiento, y en donde el recubrimiento está en contacto directo con la lámina de vidrio.

55

El documento de referencia WO 2007/104752 A1 se refiere a una lámina de vidrio que tiene un recubrimiento dispuesto en una superficie, en donde el recubrimiento comprende, en orden desde el vidrio, una primera capa que comprende un esmalte y una segunda capa que comprende una resina.

60

El documento de referencia EP-0803480 A1 se refiere a esmaltes de cerámica con base de zinc útiles como márgenes de color de vidrio para automóviles.

65

El documento de referencia WO2008/130747 A1 se refiere a composiciones de esmalte de oscurecimiento que están prácticamente exentas de Na₂O.

El documento de referencia US-2002/0004443 A1 se refiere a composiciones de vidrio de las que pueden obtenerse fritas de vidrio que contienen borosilicato de bismuto, que tienen un menor contenido de óxido de boro.

Por tanto, se apreciará que existe una necesidad en la técnica de sustratos de vidrio pintados mejorados y/o de métodos para fabricarlos. Por ejemplo, se apreciará que sería deseable proporcionar sustratos de vidrio pintados que sean tratables térmicamente, y que sean mecánicamente duraderos antes y después del tratamiento térmico.

Los problemas mencionados anteriormente pueden resolverse con un artículo recubierto termotratable según la reivindicación 1 y un método para fabricar un artículo recubierto según la reivindicación 6.

La publicación US-2012/0196099 describe un producto lacado en el que se proporciona un esmalte en al menos una superficie de un sustrato de vidrio. En la publicación '099 se especifica que su esmalte comprende entre 11 % y 40 % de material orgánico, e indica que su producto esmaltado es termotratable. Según la publicación '099, el mayor contenido de material orgánico en el recubrimiento de esmalte puede proporcionar propiedades de resistencia mecánica ventajosas antes del tratamiento térmico, de modo que, por ejemplo, pueden procesarse productos esmaltados con herramientas de manipulación comunes (p. ej., rodillos, succionadores), y transportarse antes del tratamiento térmico sin dañar el recubrimiento con arañazos o similares. Además, la publicación '099 afirma que sus composiciones de recubrimiento pueden curarse a temperaturas más bajas y/o más rápidamente que recubrimientos para sustratos de vidrio lacados conocidos anteriormente.

La cantidad preferida de material orgánico según la publicación '099 es de entre 11 % y 25 %. El límite superior de material orgánico en el recubrimiento de esmalte permite supuestamente que pueda evitarse el fenómeno denominado "polvo de estrellas" (en el que un recubrimiento de pintura no es totalmente homogéneo e incluye algunos agujeros (microscópicos) perceptibles como pequeños puntos de luz). Los ejemplos comparativos 1-3 en la publicación '099 ayudan a establecer el requisito mínimo de material orgánico de al menos un 11 %. La Tabla I, por ejemplo, muestra que proporcionar menos del 11 % en peso de contenido orgánico en el recubrimiento da lugar a lo que la patente '099 considera inaceptable en términos de durabilidad.

A pesar de la demostración presentada en la publicación '099, los inventores de la presente solicitud han descubierto que, de hecho, es posible reducir el contenido orgánico por debajo de un 11 % en peso. Más especialmente, se ha descubierto de forma sorprendente e inesperada que el contenido polimérico orgánico puede reducirse a 5-10 % en peso, más preferiblemente a 5-9 % en peso, mientras que se sigue logrando una durabilidad adecuada tanto antes como después del tratamiento térmico.

En esta invención se proporciona un artículo recubierto termotratable, como se describe en la reivindicación 1, que comprende un sustrato de vidrio y un recubrimiento aplicado directamente a una superficie principal del sustrato de vidrio a partir de una pintura. El recubrimiento, una vez curado, comprende un 5-10 % en peso de un material orgánico con respecto a un peso total del recubrimiento. Opcionalmente, el artículo recubierto puede fortalecerse por calor y/o templarse térmicamente.

En esta invención se proporciona un método para fabricar un artículo recubierto como se describe en la reivindicación 6. Se aplica una pintura a una superficie principal de un sustrato de vidrio. La pintura se cura tras su aplicación, y el recubrimiento una vez curado comprende un 5-10 % en peso de un material orgánico con respecto a un peso total del recubrimiento. El artículo recubierto que comprende el sustrato de vidrio con la pintura curada sobre el mismo es termotratable y, en algunos casos, puede opcionalmente fortalecerse por calor y/o templarse térmicamente.

Breve descripción de los dibujos

Estas y otras características y ventajas pueden comprenderse mejor y de forma más completa haciendo referencia a la siguiente descripción detallada de realizaciones ilustrativas junto con los dibujos, en los cuales:

la Figura 1 es una vista esquemática en sección transversal de un artículo pintado según determinadas realizaciones ilustrativas;

la Figura 2 es un diagrama de flujo que muestra un proceso que puede utilizarse para fabricar artículos pintados según determinadas realizaciones ilustrativas;

la Figura 3 muestra en un gráfico el porcentaje de pérdida de peso de materiales orgánicos para un conjunto de muestras de pintura blanca fabricadas según determinadas realizaciones ilustrativas;

la Figura 4 es un gráfico de intervalos que muestra la cantidad de material orgánico en la serie de muestras de la Figura 3;

la Figura 5 es un gráfico que relaciona los porcentajes de pérdida de peso de materiales orgánicos en función de los valores b^* para una pintura blanca ilustrativa;

la Figura 6 es un gráfico que relaciona porcentajes de pérdida de peso de materiales orgánicos en función de los valores L* para una pintura negra ilustrativa;

5 la Figura 7 es una tabla que muestra información detallada concerniente a las pérdidas en % en peso de material orgánico de varias partes de muestras que se pintaron en blanco y negro según las técnicas ilustrativas descritas en la presente memoria;

las Figuras 8A y 8B muestran muestras blancas en estado recubierto y templado; y

10 las Figuras 9A y 9B muestran muestras negras en estado recubierto y templado.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas de la invención

15 Una realización de esta invención se refiere a sustratos de vidrio termotratables recubiertos con una pintura o un esmalte de laca. El recubrimiento comprende entre el 5 y el 10 % en peso de materiales poliméricos orgánicos después que los disolventes se evaporen y/o algunos polímeros de bajo peso molecular se quemen (p. ej., en un horno de secado). Las láminas con la pintura o el esmalte de laca pueden tratarse con calor (p. ej., fortalecimiento por calor y/o templado térmico) a temperaturas elevadas, y se pueden manipular y transportar tanto antes como después del tratamiento térmico sin dañar el recubrimiento. Por ejemplo, las láminas con la pintura o el esmalte de laca pueden
20 cortarse, rectificarse, tener orificios perforados en la misma, etc., sin que el recubrimiento se desprenda o se dañe en los márgenes de la línea de corte y los bordes de los orificios de perforación, tanto antes como después del tratamiento térmico. Las láminas de vidrio también ofrecen buena resistencia al agua, y los recubrimientos no se desprenden ni se degradan durante el rectificado de los bordes, el almacenamiento, el transporte, etc.

25 Por lo tanto, determinadas realizaciones ilustrativas hacen posible proporcionar una lámina estándar que pueda recubrirse, posteriormente cortarse y seguidamente tratarse con calor, permitiendo de este modo obtener buenas eficiencias de procesamiento. La buena durabilidad del recubrimiento en los estados tal cual se deposita y tratado térmicamente, añade, de forma ventajosa, adicional o alternativa, flexibilidad al proceso de fabricación, p. ej., dado que un producto intermedio puede transportarse a un fabricante antes del acabado (p. ej., dimensionado) y/o tratamiento térmico, permitiendo
30 prácticamente que los productos intermedios sean manipulados y/o de otro modo procesados como si fueran sustratos de vidrio flotado convencionales. Como otra ventaja más, determinadas realizaciones ilustrativas pueden implicar un cambio de color significativo después del tratamiento térmico, permitiendo así que productos tratados y no tratados térmicamente se distingan fácilmente entre sí mediante inspección visual. En algunos casos, es posible almacenar láminas, con pinturas tal cual se han depositado sobre las mismas, durante períodos de tiempo prolongados, p. ej., hasta 6 meses y tal vez más.

35 La Fig. 1 es una vista esquemática en sección transversal de un artículo pintado según determinadas realizaciones ilustrativas, y la Fig. 2 es un diagrama de flujo que muestra un proceso que se puede utilizar para fabricar artículos pintados según determinadas realizaciones ilustrativas. Se proporciona un sustrato 1 en la etapa S21, y se aplica una pintura hasta un espesor deseado en al menos una superficie principal del sustrato 1 en la etapa S23. En determinadas realizaciones ilustrativas, el sustrato 1 puede ser un sustrato de vidrio y, en algunos casos, puede ser una lámina estándar grande.
40

45 La pintura puede estar basada en una pintura Fenzi HT como, por ejemplo, las pinturas GVC-0236A (blanca) y GVC-0236B (negra) en determinadas realizaciones ilustrativas, y puede aplicarse mediante cualquier medio adecuado. Técnicas de aplicación adecuadas pueden incluir, por ejemplo, el revestimiento por cortina, el recubrimiento por rodillo, el recubrimiento por pulverización, etc. La viscosidad de la pintura puede ajustarse en función de la técnica de aplicación y/o del aparato seleccionados. Por ejemplo, si se utiliza un revestimiento por cortina, puede disminuirse la viscosidad del material, p. ej., añadiendo xileno o similares. También pueden añadirse promotores de adherencia y/o similares en determinadas realizaciones ilustrativas.
50

55 En general, determinadas realizaciones ilustrativas pueden implicar una pintura que comprenda al menos inicialmente un 15-35 % en peso (más preferiblemente un 20-30 % en peso) de pigmento, un 40-60 % en peso (más preferiblemente un 45-55 % en peso) de frita (p. ej., de o que incluya cinc, bismuto y/o similar), un 10-17 % en peso (más preferiblemente un 11-15 % en peso) de polímero orgánico, y un 15-25 % en peso de disolvente orgánico. En cualquier caso la pintura está al menos limitada como se describe en la reivindicación 1 adjunta. Los materiales orgánicos pueden incluir uno o más de los siguientes materiales y/u otros: un polioliol, un alquido, un acrílico, un poliacrílico, un poliacrilato, un polimetacrilato, una acrilamida, una melamina, una polimelamina, una poliometilamina, un policarbonato, un estireno acrílico, un vinilacrílico, un uretano, un poliuretano, un poliéster, una poliolefina, un alquido-uretano, una poliurea, una amino-resina, una poliamida, una resina epoxi, una resina epoxi con grupos éster, una resina fenólica, una resina de silicio, PVC, PVB, una resina con base de agua y un producto de reacción de sustancia química fotocurable. Los pigmentos pueden seleccionarse sobre la base de la coloración deseada. Por ejemplo, puede utilizarse óxido de titanio de cualquier estequiometría (p.ej., titanio o TiO₂) para pinturas blancas. Como otro ejemplo, puede utilizarse óxido de cromo, óxido de cobre y/u otros materiales de cualquier estequiometría adecuada para pinturas negras.
60

65 Una vez aplicada, la capa de pintura puede secarse y/o curarse en la etapa S25 para producir la capa de pintura 3, p. ej., adecuada para proporcionar una adherencia adecuada entre la capa de pintura 3 y el sustrato 1 y/o para proporcionar una

durabilidad adecuada de la capa de pintura 3. Una vez seco y/o curado, el recubrimiento depositado incluye preferiblemente 5-10 % de materiales orgánicos, y más preferiblemente 5-9 % de materiales orgánicos. Dado que al menos parte del material orgánico puede eliminarse como resultado de un proceso de secado y/o curado inicial, el tratamiento térmico posterior (si se aplica) puede realizarse con mayor rapidez, ya que no es necesario eliminar tanto material orgánico. En la presente invención el curado se lleva a cabo como se describe en la reivindicación 6.

En algunos casos puede ser deseable tener cuidado durante las etapas de secado y/o curado para eliminar todo o prácticamente todo el disolvente (posiblemente incluyendo agua) que pueda existir en el sustrato y/o en el recubrimiento, ya que se ha descubierto que dejar un exceso de material de este tipo antes del curado y/o tratamiento térmico puede conducir a la humectación o a otros defectos. Por tanto puede ser deseable precalentar el sustrato con o sin el recubrimiento a una temperatura ligeramente por encima de la ambiental para ayudar a la eliminación del disolvente (posiblemente incluyendo agua).

En una etapa opcional, el sustrato 1 con la capa de pintura 3 proporcionada sobre el mismo puede remitirse a un fabricante o a otra parte en la etapa S27. El fabricante puede almacenar el sustrato tal cual se deposita para su posterior procesamiento. Debido a que el sustrato 1 aún no ha sido tratado térmicamente, aún es posible procesarlo con la capa de pintura 3 sobre el mismo. El procesamiento puede incluir, por ejemplo, corte, dimensionado, acabado, perforación de orificios, etc., p. ej., como se indica en la etapa S29. Los artículos así procesados (p. ej., cortados a partir de la lámina estándar más grande) pueden tratarse térmicamente de forma opcional en la etapa S31.

Cabe señalar que las etapas ilustrativas mostradas y descritas en relación con la Fig. 2 pueden ser llevadas a cabo en cualquier orden adecuado y por cualquier parte adecuada. Por ejemplo, puede recubrirse, cortarse y templarse una lámina estándar grande antes de su envío a un fabricante. También cabe señalar que determinadas realizaciones ilustrativas contemplan utilizar sustratos de recubrimiento que ya estén predimensionados al menos en cierta medida, pudiendo no ser entonces láminas estándar en sí mismas.

Preferiblemente, la cantidad de materiales orgánicos es sustancialmente uniforme en una parte principal del sustrato sobre la que se aplica la capa de pintura 3. Por ejemplo, la cantidad de materiales orgánicos está preferiblemente dentro del 2 % en peso de un valor dado, más preferiblemente dentro del 1 % en peso de un valor dado, y aún más preferiblemente dentro del 0,5 % en peso de un valor dado. Esta uniformidad se aplica preferiblemente al estado tal cual se deposita, de modo que el resultado estético y de durabilidad será similar en la capa tanto en el estado tal cual se deposita como los estados tratados térmicamente opcionales. A continuación se proporcionan de rendimiento de durabilidad ilustrativos.

Como se indicó anteriormente, el tratamiento térmico puede dar lugar a un gran cambio de color que, en algunos casos, puede ser útil para distinguir entre artículos tratados térmicamente y no tratados térmicamente. Preferiblemente, el valor delta E* será detectable para el ojo humano, y será al menos 2, más preferiblemente al menos 3, y aún más preferiblemente al menos 5. El valor delta E* puede venir dado por un gran cambio en una coordenada de color. Por ejemplo, se ha descubierto que los cambios de coordenadas de color b* tienden a ser perceptibles para pinturas blancas, mientras que los cambios de coordenadas de color L* tienden a ser perceptibles para pinturas negras.

En determinadas realizaciones ilustrativas, la pintura puede aplicarse inicialmente hasta un espesor de 10-150 micrómetros, más preferiblemente de 15-100 micrómetros, y aún más preferiblemente de 40-70 micrómetros. Se señala que estos intervalos de espesor (y todos los subintervalos) también se contemplan para ambas fases posteriores al curado y anteriores al tratamiento térmico, y para las fases posteriores al tratamiento térmico.

Ejemplos

Para un primer conjunto de ejemplos, se mezcló un tambor (200 kg) de una dispersión de pintura blanca Fenzi GVC-0236A, y su viscosidad se redujo añadiendo xileno poco a poco. Más especialmente, la viscosidad bajó a 32 s de 130 s de una copa Zahn 3 añadiendo aproximadamente 6,1 kg de xileno. La mezcla se aplicó mediante revestimiento por cortina en sustratos de vidrio de 4 mm de espesor, y se observó una relación lineal entre el caudal y la velocidad de la bomba. Antes de la alteración de la viscosidad, la pintura comprendía:

<u>Ingrediente</u>	<u>Cantidad</u>
Pigmento	~27-31 % en peso
Frita con base de cinc	~45-50 % en peso
Polímero orgánico	~10-14 % en peso
Disolvente orgánico	~18-23 % en peso

La Fig. 3 muestra en un gráfico el porcentaje de pérdida de peso de materiales orgánicos para un conjunto de muestras de pintura blanca fabricadas según determinadas realizaciones ilustrativas. La Fig. 3 corresponde a las muestras de 4 mm de espesor. Como se muestra en el gráfico de la Fig. 3, el porcentaje de pérdida de peso para materiales orgánicos llegó a aproximadamente un 8,3 % en peso, con una desviación estándar de 0,2 % en peso, después de un período de estabilización inicial que implica que se recubran y calienten 50 paneles. La Fig. 4 es

un gráfico de intervalos que muestra la cantidad de material orgánico en la serie de muestras de la Fig. 3. Para cada muestra se recogieron 21 puntos de datos, y, más especialmente, se recogieron siete puntos de datos en el borde anterior del panel, se recogieron siete puntos de datos en el centro del panel y se recogieron siete puntos de datos en el borde posterior del panel. En la distribución mostrada en el gráfico de la Fig. 4, los datos se muestran con respecto al intervalo de confianza del 95 % para la media. Se proporciona información detallada adicional en relación con la tabla de la Fig. 7 explicada con mayor detalle más adelante.

Pueden utilizarse distintos perfiles de temperatura en relación con diferentes realizaciones. Como ejemplo, la temperatura del sustrato puede aumentarse generalmente de forma constante de temperatura ambiente hasta aproximadamente 300 °C en 5 minutos, y disminuirse hasta aproximadamente 200 °C en 4 minutos, p. ej., mientras se trabaja a una velocidad de línea de 8 pies por minuto.

Cuando se trataba de evaluar la “blancura” de una muestra, se descubrió que los valores de coordenadas de color b^* eran muy significativos. En este sentido, la Fig. 5 es un gráfico que relaciona los porcentajes de pérdida de peso de materiales orgánicos con valores b^* para una pintura blanca ilustrativa. Los datos se recogieron usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 950 trabajando en modo RSEX. Como se apreciará en el gráfico de la Fig. 5, la relación entre el porcentaje de peso de los materiales orgánicos y el valor b^* es altamente lineal, y cuanto menor sea el % en peso de la pérdida de los materiales orgánicos, mayor será el valor b^* . Por el contrario, cuanto mayor sea el % en peso de la pérdida de los materiales orgánicos, menor será el valor b^* . Esto correspondería de forma general a una reducción en el “amarilleamiento” del recubrimiento, que de otro modo podría atribuirse a la presencia de los materiales orgánicos.

Las muestras se templaron térmicamente a 650 °C durante 6 minutos, y se utilizó un aparato HunterLab UltraScan XE funcionando en modo RSEX para medir datos de coordenadas de color. Se observó un cambio de color significativo, y se confirmó empíricamente viendo el cambio significativo en el valor b^* . Se cree que el proceso de templado eliminó aún más material orgánico, cambiando así el valor b^* de positivo a negativo en esta muestra. De nuevo, esto correspondería generalmente a una reducción en el “amarilleamiento” del recubrimiento, que de otro modo podría deberse a la presencia de los materiales orgánicos. La variación de b^* tras el tratamiento térmico es preferiblemente de 5-20, más preferiblemente de 7-15, y a veces de 9-13.

	Recubierto	Templado	Diferencia
L^*	92,5	88,9	3,6
a^*	-2	-0,7	-1,3
b^*	9,5	-2,1	11,6
Y	82	73,8	8,2

Para un segundo conjunto de ejemplos, se mezcló un tambor (200 kg) de una dispersión de pintura negra Fenzi GVC-0236B, y su viscosidad se redujo añadiendo xileno poco a poco. Más especialmente, la viscosidad bajó a 28 s de 68 s de una copa Zahn 3 añadiendo aproximadamente 4,5 kg de xileno. La mezcla se aplicó mediante revestimiento por cortina en sustratos de vidrio de 4 mm de espesor, y se observó una relación lineal entre el caudal y la velocidad de la bomba. Antes de la alteración de la viscosidad, la pintura comprendía:

<u>Ingrediente</u>	<u>Cantidad</u>
Pigmento	~18-23 % en peso
Frita con base de bismuto	~49-53 % en peso
Polímero orgánico	~11-14 % en peso
Disolvente orgánico	~15-19 % en peso

Se calcularon las pérdidas en porcentaje en peso de materiales orgánicos para muestras de pintura negra fabricada según determinadas realizaciones ilustrativas. Las pérdidas en porcentaje en peso de materiales orgánicos llegaron a aproximadamente 8,2 % en peso, con una desviación estándar del 0,4 % en peso, siendo recubiertos y calentados después de un período de estabilización inicial. Más adelante se proporciona información detallada adicional en relación con la tabla de la Fig. 7 explicada con mayor detalle.

Como se ha señalado anteriormente, pueden utilizarse distintos perfiles de temperatura en relación con distintas realizaciones. Por ejemplo, puede utilizarse el mismo perfil o uno similar al descrito anteriormente, o puede modificarse en distintos casos. Un perfil ilustrativo para esta pintura ilustrativa puede implicar, por ejemplo, un aumento de temperatura que sea generalmente constante de temperatura ambiente a aproximadamente 300 °C en 5 minutos, y una reducción a aproximadamente 250 °C en 4 minutos, p. ej., mientras se trabaja a una velocidad de línea de 8 pies por minuto.

Cuando se trataba de evaluar la “negrura” de una muestra, se descubrió que los valores de coordenadas de color L^* eran muy significativos. En este sentido, la Fig. 6 es un gráfico que relaciona los porcentajes de pérdida de peso de materiales orgánicos con valores L^* para una pintura negra ilustrativa. Los datos se recogieron utilizando diferentes aparatos, un espectrofotómetro Konica Minolta CM-2500D y un HunterLab UltraScan XE. Como se apreciará en el gráfico de la Fig. 6, la relación entre el porcentaje en peso de los materiales orgánicos y el valor L^* es altamente lineal, y cuanto menor sea el

% en peso de la pérdida del material orgánico, mayor será el valor L*. Por el contrario, cuanto mayor sea el % en peso de la pérdida de los materiales orgánicos, menor será el valor L*. Esto correspondería generalmente a una reducción en el "aclorado" del recubrimiento, que de otro modo podría deberse a la presencia de los materiales orgánicos.

5 Las muestras se templaron térmicamente a 650 °C durante 6 minutos, y se utilizó un aparato HunterLab UltraScan XE funcionando en modo RSEX para medir datos de coordenadas de color. Se observó un cambio de color significativo, y se confirmó empíricamente viendo la disminución significativa en el valor L*. De nuevo, esto correspondería de forma general a una reducción en el "aclorado" del recubrimiento, que de otro modo podría atribuirse a la presencia de los materiales orgánicos. La variación de L* tras el tratamiento térmico es
10 preferiblemente de 7-25, más preferiblemente de 10-20, y a veces de 13-17.

	Recubierto	Templado	Diferencia
L*	27,7	12	15,7
a*	0,5	0,6	0,1
b*	-1,8	-3,3	1,5
Y	5,4	1,4	4

15 La Fig. 7 es una tabla que muestra información detallada concerniente a las pérdidas en % en peso de material orgánico de diversas partes de muestras que se pintaron en blanco y negro según las técnicas ilustrativas descritas en la presente memoria. Como se muestra en la Fig. 7 y como se ha indicado anteriormente, el promedio de % en peso de material orgánico presente en la capa fue 8,3 % en peso para la muestra blanca y 8,2 % en peso para la muestra negra. También como se ha señalado anteriormente, las desviaciones estándar en porcentajes en peso de material orgánico en las muestras fueron de 0,2 y 0,4 % en peso, respectivamente. El porcentaje en peso de material orgánico varió de 7,9-8,6 % en peso para la muestra blanca y de 7,5-8,8 % en peso para la muestra negra.

20 Las muestras también se comportaron sorprendentemente bien desde el punto de vista de la durabilidad, especialmente en vista del hecho de que la publicación US-2012/0196099 indica que porcentaje en peso de material orgánico inferiores a 11 % en peso no serán suficientemente duraderos. La tabla que sigue compara una muestra orgánica de 13 % en peso con una muestra orgánica de 8,30 % en peso, demostrando este resultado sorprendente e inesperado. Se apreciará que la durabilidad en otros casos puede medirse en algunos o en todos
25 estos casos y/o de otras formas, p. ej., con los mismos o diferentes parámetros objetivo.

	Objetivo	13 % en peso de muestra orgánica	8,30 % en peso de muestra orgánica
Recubierto			
Ensayo de corrosión CASS- 120 horas	Sin daño físico tras la exposición, tirón de cinta adhesiva < 15 % de eliminación (≥ 3B)	Pasa	Pasa
Humedad de condensación (50 °C / 95 % HR), 20 días	Sin daño físico a la pintura tras la exposición	Pasa	Pasa
Tracción de cinta adhesiva sobre patrón de trama cruzada	< 15 % eliminación de la muestra	3B	3B
Frotado con MEC (ciclos)	Buen curado	32	60
Almacenamiento a largo plazo	Sin deslaminación de pintura después de 6 meses	> 4 meses, en curso	> 2 meses, en curso
Pruebas de fabricación (sellado, perforación y rectificación)	Sin desprendimiento ni astillado del recubrimiento	Pasa	Pasa
Tratado térmicamente			
Calor húmedo (85 °C / 85 % HR)	Sin daño físico tras la exposición, tracción de cinta adhesiva <15 % de eliminación (≥ 3B)	Pasa	Pasa
Ensayo de corrosión CASS- 120 horas	Sin daño físico tras la exposición, tracción de cinta adhesiva < 15 % de eliminación (≥ 3B)	Pasa	Pasa
Frotado con MEC (ciclos)	Sin eliminación de recubrimiento	>100	>100
Ensayo de cepillo lavador (500 ciclos)	Pocos poros y rayas	Pasa	Pasa

El tratamiento térmico se llevó a cabo a 650 °C durante 6 minutos. Las Figs. 8A y 8B muestran muestras blancas en los estados recubierto y templado; y las Figs. 9A y 9B muestran muestras negras en los estados recubierto y templado. Los cambios de color son claramente detectables a simple vista.

5 Aunque más arriba se proporcionan composiciones ilustrativas de pintura blanca y negra específicas, cabe señalar que pueden utilizarse otras composiciones para lograr la misma coloración o una similar. Por ejemplo, pueden utilizarse distintos pigmentos y/o combinaciones de pigmentos para lograr la misma coloración o una similar, junto con el(los) mismo(s) o diferente(s) material(es) con base de fritada. De modo similar, aunque se mencionan pinturas blancas y negras, se apreciará que pueden utilizarse pinturas de otros colores en distintas realizaciones ilustrativas.

10 Los términos “tratamiento térmico” y “tratado térmicamente” en la presente memoria significan calentar el artículo a una temperatura suficiente para lograr el templado térmico y/o el fortalecimiento por calor del artículo que incluye vidrio. Esta definición incluye, por ejemplo, calentar un artículo revestido en un horno o fragua a una temperatura de al menos unos 550 °C, más preferiblemente de al menos unos 580 °C, más preferiblemente de al menos unos 600 °C, más preferiblemente de al menos unos 620 °C y, con máxima preferencia, de al menos unos 650 °C durante un período suficiente para permitir el templado y/o el fortalecimiento por calor. Esto puede ser durante al menos unos dos minutos, hasta unos 10 minutos, hasta 15 minutos, etc., en ciertas realizaciones ilustrativas.

15 Mientras que puede decirse que una capa, sistema de capas, pintura, laca, recubrimiento o similar están “en” o “soportados por” un sustrato, capa, sistema de capas, pintura, laca, recubrimiento o similares, puede proporcionarse entre los mismos otra(s) capa(s), sistema(s) de capas, pintura(s), laca(s), recubrimiento(s) y/o similares. Por tanto, por ejemplo, las pinturas o lacas descritas anteriormente pueden considerarse “sobre” y “soportadas por” el sustrato y/u otros recubrimientos o capas, incluso si se proporcionan entre los mismos otra(s) capa(s), pintura(s) o laca(s).

20 En el marco de la presente invención se proporciona un artículo recubierto termotratable que comprende un sustrato de vidrio. Se aplica un recubrimiento directamente a una superficie principal del sustrato de vidrio de una pintura.

25 En la presente invención, el recubrimiento una vez curado comprende un 5-10 % en peso, más preferiblemente un 5-9 % en peso, y a veces un 5-8 % en peso de un material orgánico, con respecto a un peso total del recubrimiento.

30 El recubrimiento comprende un pigmento y una fritada de vidrio. Dentro del marco de la presente invención, la fritada puede comprender un 40-60 % en peso (más preferiblemente un 45-55 % en peso) de un material con base de cinc; y el recubrimiento puede tener un aspecto blanquecino en un estado tal cual se deposita. En determinadas realizaciones ilustrativas, el valor b* del artículo recubierto puede cambiar hacia abajo en 9-13 en el tratamiento térmico. De forma alternativa, la fritada puede comprender un 40-60 % en peso (más preferiblemente un 45-55 % en peso) de un material a base de bismuto, y el recubrimiento puede tener una apariencia negruzca en un estado tal cual se deposita. En determinadas realizaciones ilustrativas, el valor L* del artículo recubierto puede cambiar hacia abajo en 13-17 tras el tratamiento térmico.

35 Además de las características de cualquiera de los dos párrafos anteriores, en determinadas realizaciones ilustrativas el artículo recubierto puede fortalecerse por calor y/o templarse térmicamente.

40 En el marco de la presente invención, se proporciona un método para fabricar un artículo recubierto como se describe en la reivindicación 6. Se aplica una pintura a una superficie principal de un sustrato de vidrio. La pintura se cura tras su aplicación, y el recubrimiento una vez curado comprende un 5-10 % en peso de un material orgánico, con respecto a un peso total del recubrimiento. El artículo recubierto que comprende el sustrato de vidrio con la pintura curada sobre el mismo es termotratable. En determinadas realizaciones ilustrativas, el recubrimiento una vez curado puede comprender un 5-9 % en peso, y a veces un 5-8 % en peso de un material orgánico, con respecto a un peso total del recubrimiento.

45 Además de las características del párrafo anterior, en determinadas realizaciones ilustrativas la aplicación puede comprender una aplicación húmeda en conexión con un recubridor de cortina.

50 El curado incluye calentar el sustrato de vidrio con la pintura aplicada sobre el mismo a una temperatura de aproximadamente 300 °C durante no más de 15 minutos. Por ejemplo, el curado puede incluir el calentamiento del sustrato de vidrio con la pintura aplicada sobre el mismo a una temperatura de aproximadamente 200-300 °C durante no más de 10 minutos.

55 Además de las características de cualquiera de los tres párrafos anteriores, en determinadas realizaciones ilustrativas el artículo recubierto con la pintura aplicada sobre el mismo puede tratarse térmicamente.

60 Además de las características de cualquiera de los cuatro párrafos anteriores, en determinadas realizaciones ilustrativas el artículo recubierto puede precalentarse antes del curado y/o tratamiento térmico.

65 Además de las características de cualquiera de los cinco párrafos anteriores, en determinadas realizaciones ilustrativas el artículo recubierto puede tener un aspecto blanquecino antes del tratamiento térmico. En algunos

casos ilustrativos, el valor b^* del artículo recubierto puede cambiar hacia abajo en 9-13 como resultado del tratamiento térmico. Además de las características de cualquiera de los cinco párrafos anteriores, en determinadas realizaciones ilustrativas el artículo recubierto puede tener un aspecto negruzco antes del tratamiento térmico, que es visiblemente más negro después del tratamiento térmico. En algunos de estos casos ilustrativos, el valor L^* del artículo recubierto puede cambiar hacia abajo en 13-17 como resultado del tratamiento térmico.

5

Además de las características de cualquiera de los seis párrafos anteriores, en determinadas realizaciones ilustrativas al sustrato puede dimensionarse antes del tratamiento térmico.

10 Además de las características de cualquiera de los 10 párrafos anteriores, en determinadas realizaciones ilustrativas, el material orgánico puede incluir un polímero.

Además de las características de cualquiera de los 11 párrafos anteriores, en determinadas realizaciones ilustrativas, el material orgánico incluye una poliimelamina.

15

Aunque la invención se ha descrito en relación con lo que actualmente se considera como la realización más práctica y preferida, debe entenderse que la invención no está limitada a la realización descrita, sino que por el contrario se pretende cubrir varias modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas en el ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo recubierto termotratable que comprende:
 - 5 un sustrato (1) de vidrio;
 - un recubrimiento aplicado directamente a una superficie principal del sustrato (1) de vidrio de una pintura (3) y curado, en donde el curado (S25) incluye el calentamiento del sustrato (1) de vidrio con la pintura (3) aplicada sobre el mismo a una temperatura de 300 °C durante no más de 15 minutos, o en donde el curado (S25) incluye el calentamiento del sustrato (1) de vidrio con la pintura (3) aplicada sobre el mismo a una temperatura de 200-300 °C durante no más de 10 minutos,
 - 10 en donde el recubrimiento una vez curado comprende un 5-10 % en peso de un material orgánico, con respecto a un peso total del recubrimiento, y en donde el recubrimiento comprende un pigmento y una frita de vidrio, en donde la frita comprende un 40-60 % en peso de un material con base de cinc y el recubrimiento tiene un aspecto blanquecino en el estado tal cual se deposita, o
 - 15 en donde la frita comprende un 40-60 % en peso de un material a base de bismuto y el recubrimiento tiene un aspecto negruzco en el estado tal cual se deposita, en donde termotratable significa que el artículo recubierto puede templarse térmicamente y/o fortalecerse por calor.
2. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el recubrimiento una vez curado comprende un 5-9 % en peso de un material orgánico, con respecto a un peso total del recubrimiento.
- 25 3. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el recubrimiento una vez curado comprende un 5-8 % en peso de un material orgánico, con respecto a un peso total del recubrimiento.
- 30 4. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el valor b* del artículo recubierto cambia hacia abajo en 9-13 tras el tratamiento térmico.
5. Un artículo recubierto tratado térmicamente, que comprende el artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores después del fortalecimiento por calor y/o templado térmico.
- 35 6. Un método para fabricar un artículo recubierto, comprendiendo el método:
 - 40 aplicar (S23) una pintura (3) a una superficie principal de un sustrato (1) de vidrio; y curar la pintura (3) después de la aplicación (S25), en donde el curado (S25) incluye el calentamiento del sustrato (1) de vidrio con la pintura (3) aplicada sobre el mismo a una temperatura de 300 °C durante no más de 15 minutos, o en donde el curado (S25) incluye el calentamiento del sustrato (1) de vidrio con la pintura (3) aplicada sobre el mismo a una temperatura de 200-300 °C durante no más de 10 minutos,
 - 45 el recubrimiento, una vez curado, comprende un 5-10 % en peso de un material orgánico, con respecto a un peso total del recubrimiento, en donde el recubrimiento comprende un pigmento y una frita de vidrio, en donde la frita comprende un 40-60 % en peso de un material a base de cinc y el recubrimiento tiene un aspecto blanquecino en el estado tal cual se deposita, o
 - 50 en donde la frita comprende un 40-60 % en peso de un material a base de bismuto y el recubrimiento tiene un aspecto negruzco en el estado tal cual se deposita, en donde el artículo recubierto que comprende el sustrato (1) de vidrio con la pintura (3) curada sobre el mismo es termotratable, en donde termotratable significa que el artículo recubierto puede templarse térmicamente y/o fortalecerse por calor.
 - 55
7. El método de la reivindicación 6 en donde el recubrimiento una vez curado comprende un 5-9 % en peso de un material orgánico con respecto a un peso total del recubrimiento.
- 60 8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 6-7 en donde la aplicación (S23) comprende la aplicación en húmedo en conexión con un recubridor de cortina.
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 6-8 que comprende además el tratamiento térmico (S31) después del curado (S25) del artículo recubierto con la pintura (3) aplicada sobre el mismo.
- 65 10. El método de la reivindicación 9 que comprende además precalentar el artículo recubierto antes de dicho curado (S25) y/o tratamiento térmico (S31).

11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 6-10 que comprende además el corte (S29) del sustrato (1) antes de dicho tratamiento térmico.

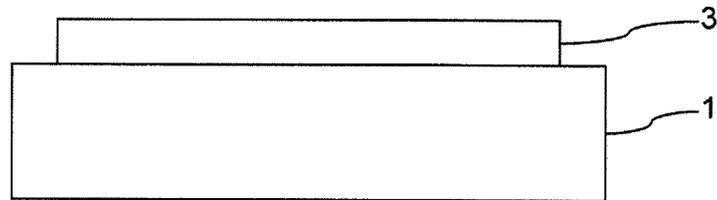


Fig. 1

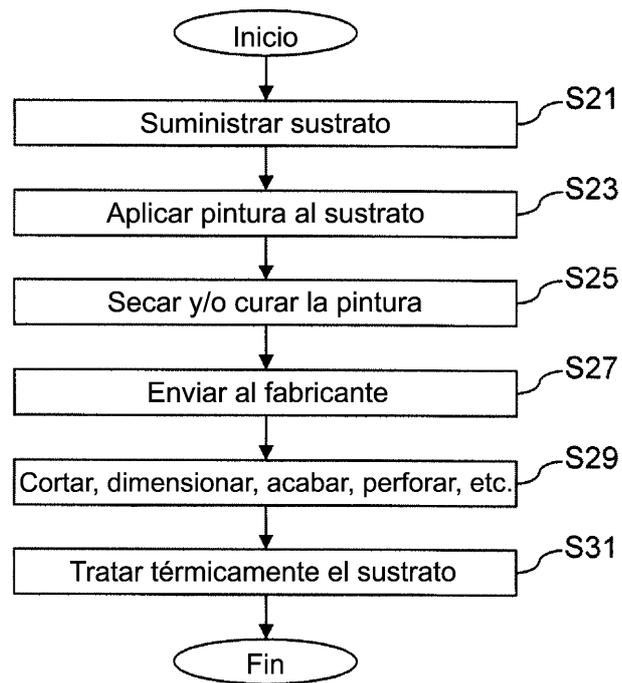


Fig. 2

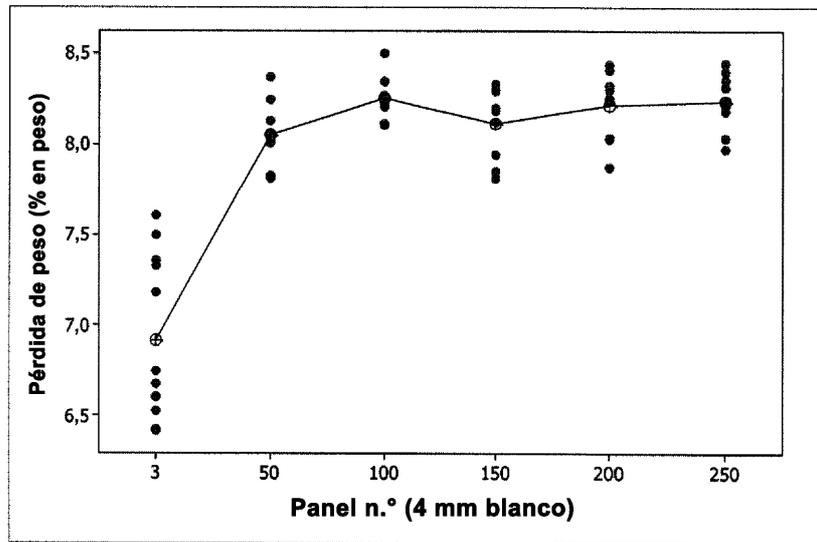


Fig. 3

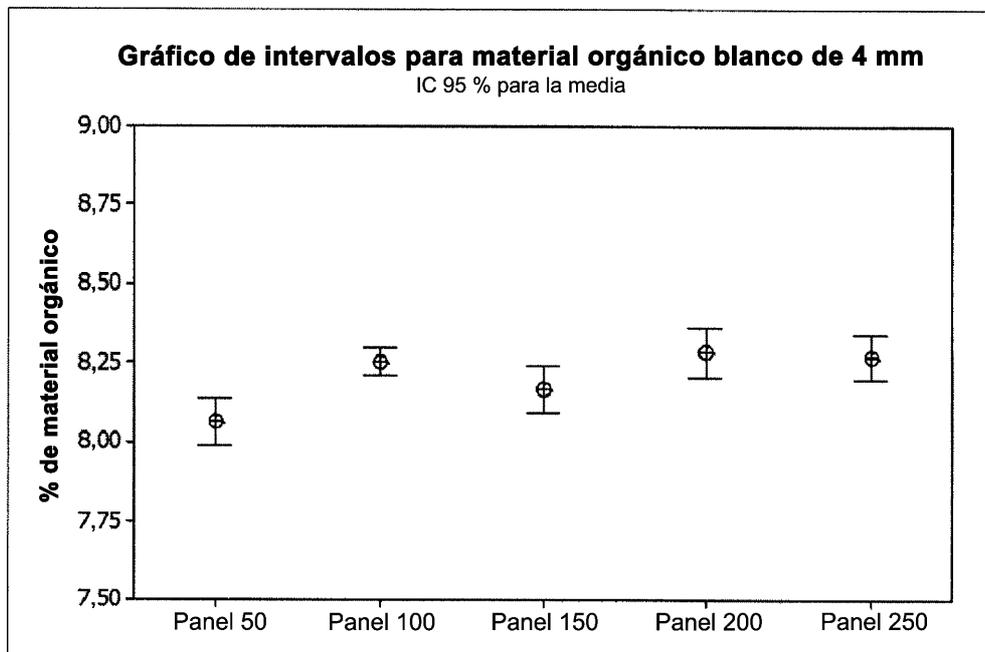


Fig. 4

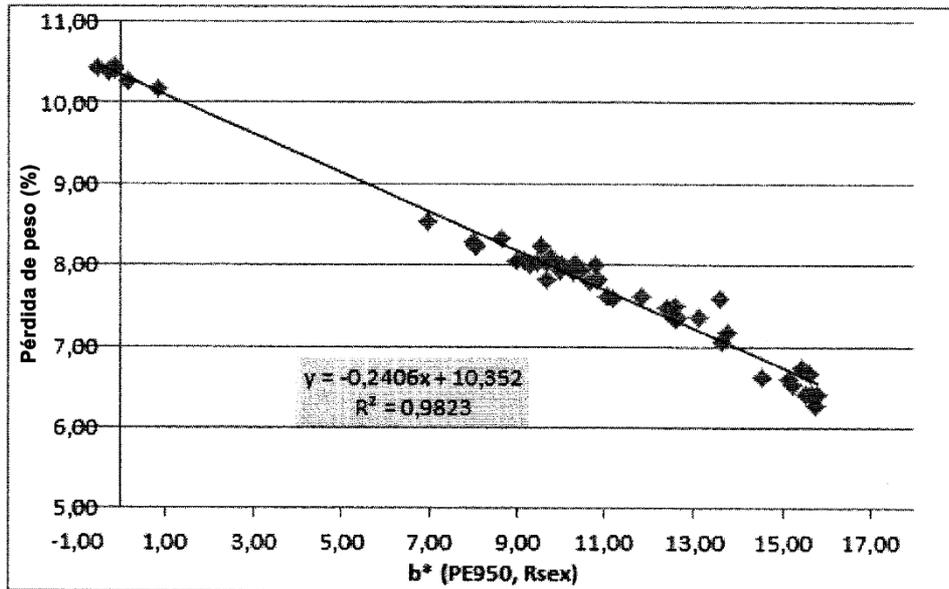


Fig. 5

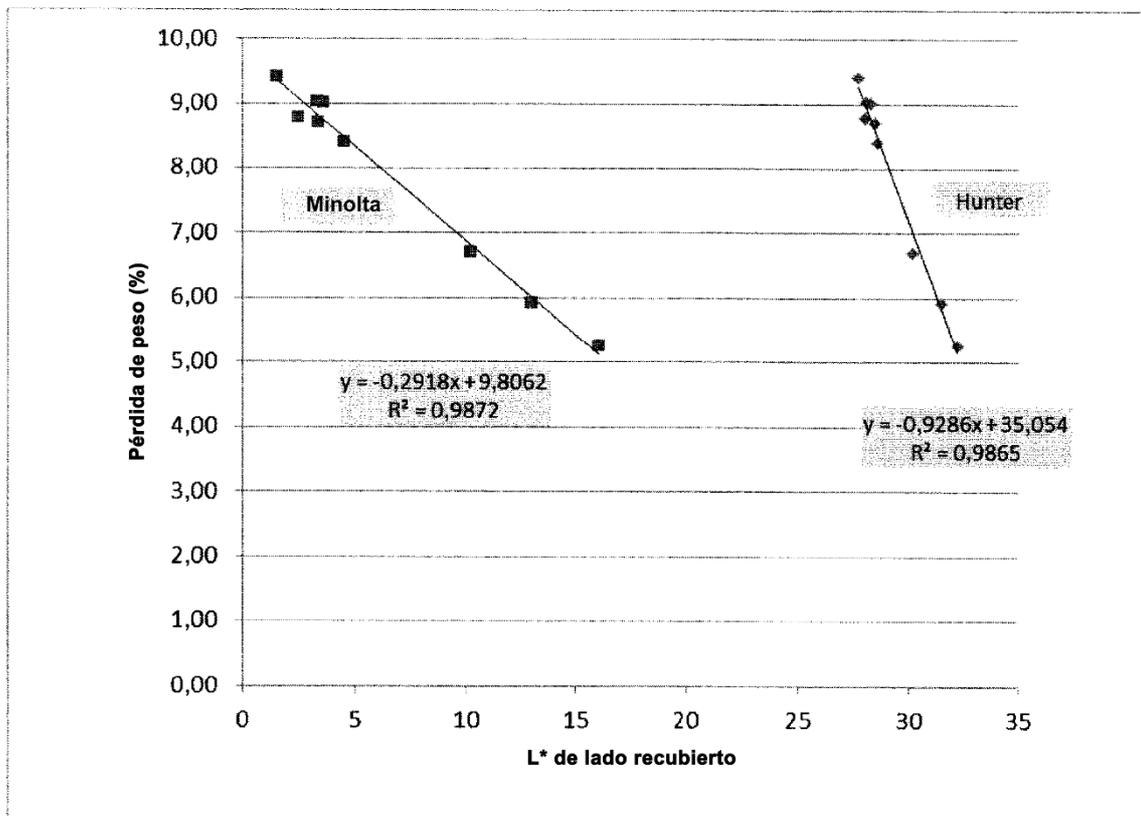


Fig. 6

	Ubicación de las muestras	% de material orgánico	
		Pintura blanca	Pintura negra
Borde anterior del panel	L-1	7,9	8,4
	L-2	8,3	7,5
	L-3	8,1	7,5
	L-4	8,0	7,9
	L-5	8,2	7,5
	L-6	8,2	7,6
	L-7	8,0	8,4
Centro del panel	M-1	8,3	8,8
	M-2	8,3	8,2
	M-3	8,4	8,4
	M-4	8,2	8,7
	M-5	8,3	8,3
	M-6	8,4	8,3
	M-7	8,3	8,7
Borde posterior del panel	T-1	8,3	8,8
	T-2	8,5	8,0
	T-3	8,6	8,0
	T-4	8,4	8,4
	T-5	8,5	7,8
	T-6	8,5	7,9
	T-7	8,4	8,5
	Promedio	8,3	8,2
	Desv. estándar	0,2	0,4
	mín	7,9	7,5
	máx	8,6	8,8

Fig. 7

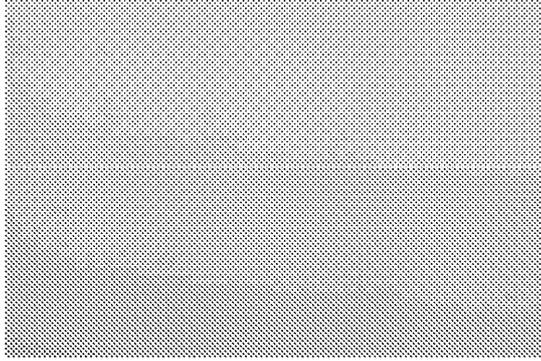


Fig. 8A

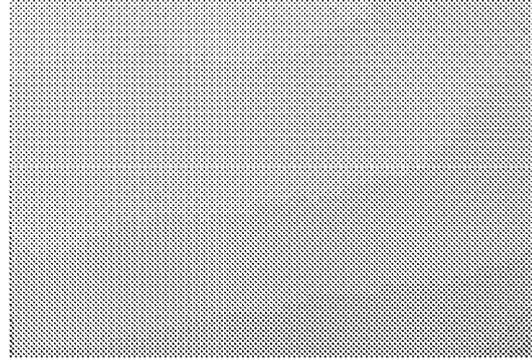


Fig. 8B

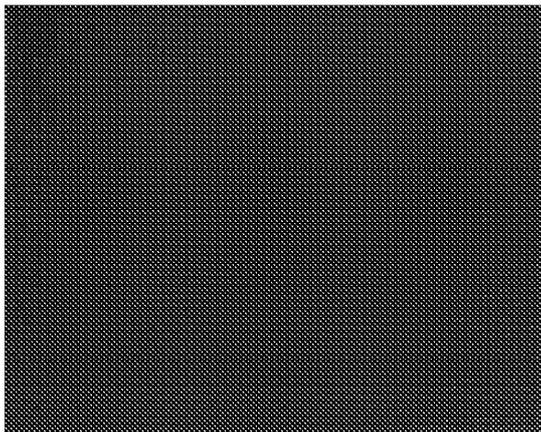


Fig. 9A

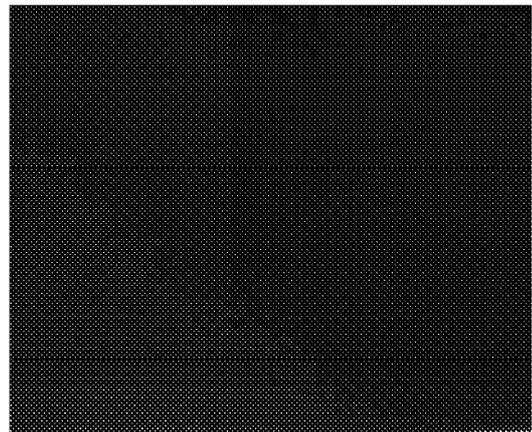


Fig. 9B