

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 781 478**

51 Int. Cl.:

G02B 5/08 (2006.01)

H01L 31/052 (2014.01)

C03C 17/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.04.2012 PCT/US2012/033996**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2013 WO13002882**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2012 E 12722219 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020 EP 2726918**

54 Título: **Artículo reflectante que tiene una capa catódica de sacrificio**

30 Prioridad:

29.06.2011 US 201113171509

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

02.09.2020

73 Titular/es:

**VITRO FLAT GLASS LLC (100.0%)
400 Guys Run Road
Cheswick, PA 15024, US**

72 Inventor/es:

**KABAGAMBE, BENJAMIN;
BUCHANAN, MICHAEL J.;
SCOTT, MATTHEW S.;
REARICK, BRIAN K.;
MEDWICK, PAUL A. y
MCCAMY, JAMES W.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 781 478 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

Artículo reflectante que tiene una capa catódica de sacrificio

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere en general a artículos reflectantes que incluyen un sustrato, tal como vidrio, que tiene un recubrimiento multicapa que incluye una capa catódica de sacrificio sin plomo, que puede usarse para reflejar la radiación electromagnética, tal como radiación solar electromagnética.

10

Antecedentes de la invención

La energía solar se está convirtiendo en una fuente de energía más comercialmente aceptable y económicamente viable, debido en parte al aumento de los costes de los combustibles fósiles. Con algunos sistemas de energía solar, los espejos se utilizan para reflejar y concentrar o enfocar la energía solar para fines, que incluyen, por ejemplo, calentar un fluido y/o generar electricidad. Los espejos que son capaces de reflejar un nivel suficientemente alto de radiación solar se pueden usar en instalaciones de energía solar térmica concentrada (CSTP). Se pueden utilizar numerosas geometrías de espejo con instalaciones CSTP. Normalmente, los espejos solares parabólicos curvos se utilizan para concentrar la energía solar en los conductos situados a lo largo de una línea focal de los espejos parabólicos. Un fluido de transferencia de calor que pasa a través de los conductos transporta la energía térmica absorbida a una estación generadora donde se utiliza para la generación de energía, tal como electricidad. Otro sistema CSTP conocido está compuesto por una torre solar vertical rodeada por una serie de espejos solares planos ajustables de forma pivotante, que reflejan y dirigen la energía solar en un lugar particular de la torre vertical. El calor generado por la energía solar enfocada en la torre vertical se transfiere a un material de transferencia de calor y el material de transferencia calentado y/o fundido se usa para la generación de energía.

15

20

25

30

Otros sistemas de energía solar implican el uso de espejos solares para reflejar y concentrar o enfocar la energía solar en dispositivos fotovoltaicos (PV) de alta eficiencia, para aumentar o maximizar la producción de energía para cada dispositivo fotovoltaico. Tales sistemas de energía solar se denominan normalmente sistemas fotovoltaicos concentrados (CPV).

35

Los espejos utilizados en tales sistemas de energía solar generalmente se requieren para reflejar un nivel máximo de energía solar. Al mismo tiempo, tales espejos también deben tener una larga vida útil, por ejemplo, teniendo una reducción mínima en la reflectancia en función del tiempo, para minimizar la necesidad de reemplazar los espejos.

40

Los espejos, y en particular espejos solares que normalmente están expuestos a ambientes exteriores, son propensos a la corrosión de bordes y superficies, lo que puede reducir la reflectancia de los espejos. La capa o capas reflectantes del espejo a menudo se degradan debido a los efectos de la corrosión. Para reducir la corrosión, los espejos se fabrican normalmente con una o más capas que contienen plomo, que son normalmente capas de sacrificio. Los espejos fabricados con capas que contienen plomo generalmente tienen un nivel reducido de corrosión y una vida útil más larga. La presencia de las capas que contienen plomo puede, sin embargo, representar un peligro ambiental durante la fabricación y/o eliminación de los espejos. Abordar los peligros ambientales relacionados con el plomo puede aumentar los costes de producción y/o eliminación asociados con dichos espejos.

45

El documento EP 0 632 294 A1 describe un primer o segundo espejo de superficie que comprende en orden un sustrato, una primera capa de metal de precubrimiento, una capa de metal reflectante, una segunda capa de metal de precubrimiento y una capa protectora, en el que la primera y segunda capa de precubrimiento pueden ser una capa continua de aleación de Ni-Cr o Ni-CrNx.

50

El documento US 5,215,832 se refiere a un espejo que comprende un sustrato transparente, una capa de imprimación, una capa reflectante de metal pulverizado, una capa de barrera que comprende un metal pulverizado o un compuesto metálico diferente del metal de la capa reflectante y una capa protectora polimérica.

55

El documento US 2009/0233037 A1 desvela un artículo reflectante que comprende un sustrato de vidrio transparente, un recubrimiento reflectante secundario, un recubrimiento reflectante primario y un recubrimiento protector que comprende al menos un metal o aleación metálica de miembros de los Grupos 2-16 de la Tabla Periódica de los Elementos. Todos los recubrimientos son recubrimientos continuos, preferiblemente aplicados por deposición por pulverización catódica.

60

El documento WO 2010/103125 A1 enseña un espejo resistente a la corrosión que comprende un sustrato de vidrio, un recubrimiento de plata y un recubrimiento protector que se obtiene por metalización no electrolítica del recubrimiento de plata que se lleva a cabo pulverizando un aerosol que contiene al menos un metal distinto de plata en forma catiónica y al menos un agente reductor. La capa protectora puede contener partículas duras atrapadas en el depósito metálico, tal como diamante, cerámicas, nanotubos de carbono, óxidos de tierras raras, PTFE, grafito, óxidos metálicos y partículas metálicas.

65

Sería deseable desarrollar nuevos espejos, tales como espejos solares, que tienen una combinación de alta reflectancia, alta resistencia a la corrosión y vida larga. Sería más deseable que tales espejos recientemente desarrollados estén libres de capas que contengan plomo.

Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención tal como se define en la reivindicación 1, se proporciona un artículo reflectante que incluye: un sustrato transparente que tiene una primera superficie principal y una segunda superficie principal; un recubrimiento reflectante primario formado sobre al menos una porción de dicha segunda superficie principal, que es opaca a la luz visible y comprende al menos una película metálica, comprendiendo cada película metálica independientemente un metal seleccionado de platino, iridio, osmio, paladio, aluminio, oro, cobre, plata y mezclas, aleaciones o combinaciones de los mismos; una capa catódica de sacrificio formada sobre al menos una porción de dicho recubrimiento reflectante primario, comprendiendo dicha capa catódica de sacrificio al menos un metal en partículas seleccionado de aluminio, magnesio y un metal de transición, y sin plomo y que además comprende: una matriz inorgánica formada a partir de al menos un organo-titanato y que comprende el metal en partículas en una cantidad de 50 a menos de 100 por ciento en peso, en función del peso total de sólidos de la composición a partir de la cual se forma la matriz inorgánica, o una matriz de polímero orgánico que comprende el metal en partículas en una cantidad de 20 a menos de 100 por ciento en peso, en función del peso total de sólidos de la composición a partir de la cual se forma la matriz de polímero orgánico; y un recubrimiento externo de polímero orgánico formado sobre dicha capa catódica de sacrificio, estando dicho recubrimiento externo de polímero orgánico libre de plomo.

Con algunas realizaciones de la presente invención, el artículo reflectante comprende: un sustrato transparente que tiene una primera superficie principal y una segunda superficie principal; una capa base formada sobre al menos una porción de la segunda superficie principal; el recubrimiento reflectante primario formado sobre al menos una porción de la capa base; un recubrimiento protector inorgánico formado sobre al menos una porción del recubrimiento reflectante primario; la capa catódica de sacrificio formada sobre al menos una porción del recubrimiento protector inorgánico; y el recubrimiento externo de polímero orgánico formado sobre la capa catódica de sacrificio.

Con algunas realizaciones adicionales de la presente invención, el artículo reflectante comprende: un sustrato transparente que tiene una primera superficie principal y una segunda superficie principal; una capa base formada sobre al menos una porción de la segunda superficie principal; el recubrimiento reflectante primario formado sobre al menos una porción de la capa base; un recubrimiento anticorrosión formado sobre al menos una porción del recubrimiento reflectante primario, en el que el recubrimiento anticorrosión comprende una aleación de níquel y que puede tener un espesor de 20 nm a 40 nm en algunas realizaciones; una capa superior formada sobre al menos una parte del recubrimiento anticorrosión, en el que la capa superior comprende al menos una capa que comprende un material seleccionado de óxido de cinc, óxido de estaño o estannato de cinc, y que puede tener un espesor de 100 nm a 200 nm en algunas realizaciones; un recubrimiento protector inorgánico formado sobre al menos una porción de la capa superior; la capa catódica de sacrificio formada sobre al menos una porción del recubrimiento protector inorgánico; y el recubrimiento externo de polímero orgánico formado sobre la capa catódica de sacrificio.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en sección representativa de un artículo reflectante de acuerdo con la presente invención; la figura 2 es una vista en sección representativa de un artículo reflectante de acuerdo con la presente invención similar al de la figura 1, que incluye además una capa fotoactiva opcional y una estructura de encapsulación opcional; la figura 3 es una vista en sección representativa de otro artículo reflectante adicional de acuerdo con la presente invención; la figura 4 es una vista en sección representativa de un artículo reflectante de acuerdo con la presente invención similar al de la figura 3, que incluye además una capa fotoactiva opcional y una estructura de encapsulación opcional; la figura 5 es una vista en alzado lateral representativa de una estación de recubrimiento de cortina que puede usarse para aplicar el recubrimiento exterior de polímero mediante electrodeposición sobre la capa catódica de sacrificio; la figura 6 es una vista en planta superior representativa de la estación de recubrimiento de la figura 5; la figura 7 es un esquema representativo de un sistema eléctrico que puede usarse con la estación de recubrimiento de la figura 5; la figura 8 es un esquema representativo de un sistema de suministro de fluido que puede usarse con la estación de recubrimiento de la figura 5; y la figura 9, que incluye la figura 9A a 9G, proporciona una serie secuencial de vistas de alzado lateral representativas de las etapas por las cuales el recubrimiento externo de polímero puede aplicarse mediante electrodeposición sobre la capa catódica de sacrificio, usando la estación de recubrimiento de la figura 5.

En las figuras 1 a 9, que no están a escala, los caracteres de referencia similares designan los mismos componentes y características estructurales.

Descripción detallada de la invención

Tal como se usa en el presente documento, los términos espaciales o direccionales, tales como "izquierda",

"derecha", "interno/a", "externo/a", "encima", "por debajo", y similares, se refieren a la invención tal como se muestra en las figuras de dibujos. Sin embargo, debe entenderse que la invención puede adoptar diversas orientaciones alternativas y, en consecuencia, tales términos no deben considerarse como limitantes.

5 Excepto en los ejemplos operativos, o donde se indique lo contrario, se comprende que todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, parámetros de procesamiento, características físicas, dimensiones y similares utilizados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los valores numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones pueden variar en función de las propiedades deseadas que se pretenden obtener mediante la presente invención.

15 De manera adicional, como mínimo y no en un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada valor numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de las técnicas de redondeo habituales. Por otra parte, debe entenderse que todos los intervalos divulgados en el presente documento abarcan los valores de intervalo iniciales y finales y cualquiera y todos los subintervalos subincluidos en el mismo. Por ejemplo, se debe considerar que un intervalo establecido de "1 a 10" incluye cualquiera y todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10; es decir, todos los subintervalos que comienzan con un valor mínimo de 1 o superior y que terminan con un valor máximo de 10 o inferior, por ejemplo, de 1 a 3,3, de 4,7 a 7,5, de 5,5 a 10 y similares.

20 Tal como se usa en el presente documento, el término "micrómetro(s)" significa micrómetro(s) (μm).

25 Tal como se usa en el presente documento, los términos "formado sobre", "depositado sobre", o "provisto sobre" significa formado, depositado o provisto pero no necesariamente en contacto directo (o contiguo) con la superficie. Por ejemplo, una capa de recubrimiento "formada sobre" un sustrato no excluye la presencia de una o más capas o películas de recubrimiento diferentes de la misma o diferente composición situadas entre la capa de recubrimiento formada y el sustrato.

30 Tal como se usa en el presente documento, los términos "polímero" o "polimérico/a" incluyen oligómeros, homopolímeros y copolímeros (es decir, polímeros formados a partir de dos o más tipos de monómeros, tal como, aunque sin limitaciones, terpolímeros).

35 Tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, los valores del peso molecular de los polímeros, tales como los pesos moleculares promedio en peso (M_w) y los pesos moleculares promedio en número (M_n), se determinan por cromatografía de permeación en gel usando patrones apropiados, tales como patrones de poliestireno.

40 Tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, los valores del índice de polidispersidad (PDI) representan una relación entre el peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio en número (M_n) del polímero (es decir, M_w/M_n).

45 Tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, el término "(met)acrilato" y términos similares, tales como "(met)acrílico" y "ésteres de ácido (met)acrílico" significa acrilatos, metacrilatos, y combinaciones de los mismos. De forma correspondiente, tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, el término "ácido (met)acrílico" significa ácido acrílico, ácido metacrílico y combinaciones de los mismos.

El término "región visible" y términos relacionados, tal como "luz visible" tal como se usa en el presente documento, significa radiación electromagnética que tiene una longitud de onda en el intervalo de 380 nm a 780 nm.

50 La expresión "región infrarroja" y términos relacionados, tal como "radiación infrarroja" como se usa en el presente documento significa radiación electromagnética que tiene una longitud de onda en el intervalo de más de 780 nm a 100.000 nm.

55 La expresión "región ultravioleta" y términos relacionados, tal como "radiación ultravioleta" significa energía electromagnética que tiene una longitud de onda en el intervalo de 100 nm a menos de 380 nm.

60 Los parámetros utilizados en el presente documento, tal como "transmisión visible" y "reflexión visible" y similares son los determinados usando métodos convencionales. Los expertos en la materia entenderán que propiedades tales como la transmisión visible o la reflexión visible pueden variar en función de las dimensiones físicas, tal como el grosor, del artículo que se está probando. Como tales, cualquier comparación con la presente invención debe calcularse con un espesor equivalente.

65 Los artículos reflectantes de la presente invención pueden usarse como espejos solares que reflejan la radiación solar electromagnética. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "espejo solar" se refiere a cualquier artículo configurado para reflejar la radiación solar electromagnética, tales como radiación visible y/o infrarroja y/o ultravioleta (por ejemplo, para su uso en sistemas de energía solar concentrada). Debe entenderse, sin embargo,

que la invención no se limita al uso con espejos solares, sino que se puede practicar con artículos en otros campos, tales como, entre otros, espejos residenciales y/o comerciales laminados o no laminados, o reflectores para sistemas ópticos de alto rendimiento (por ejemplo, proyectores de vídeo o escáneres ópticos), solo por nombrar algunas. Por tanto, debe entenderse que las realizaciones desveladas más específicamente en el presente documento se presentan con el propósito de explicar los conceptos generales de la invención, y que la invención no se limita a estas realizaciones específicamente desveladas.

Tal como se usa en el presente documento, el término "halo" y términos similares, tal como grupo halo, halógeno, y grupo halógeno significa F, Cl, Br y/o I, tal como flúor, cloro, bromo y/o yodo.

Como se usa en el presente documento, el término "hidrocarbilo" y términos similares, tal como "sustituyente hidrocarbilo" y "grupo hidrocarbilo" significa: alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado (por ejemplo, alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado); alqueno C₂-C₂₀ lineal o ramificado (por ejemplo, alqueno C₂-C₁₀ lineal o ramificado); alquino C₂-C₂₀ lineal o ramificado (por ejemplo, alquino C₂-C₁₀ lineal o ramificado); cicloalquilo C₃-C₁₂ (por ejemplo, cicloalquilo C₃-C₁₀); heterocicloalquilo C₃-C₁₂ (que tiene al menos un heteroátomo en el anillo cíclico); arilo C₅-C₁₈ (incluyendo grupos arilo policíclicos) (por ejemplo, arilo C₅-C₁₀); heteroarilo C₅-C₁₈ (que tiene al menos un heteroátomo en el anillo aromático); y aralquilo C₆-C₂₄ (por ejemplo, aralquilo C₆-C₁₀).

Los grupos alquilo representativos incluyen, aunque sin limitaciones, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, *tert*-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, y decilo. Los grupos alqueno representativos incluyen, aunque sin limitaciones, vinilo, alilo y propenilo. Los grupos alquino representativos incluyen, aunque sin limitaciones, etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo, 1-butinilo y 2-butinilo. Los grupos cicloalquilo representativos incluyen, aunque sin limitaciones, sustituyentes ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, y ciclooctilo. Los grupos heterocicloalquilo representativos incluyen, aunque sin limitaciones, tetrahidrofurano, tetrahidropirano y piperidino. Los grupos arilo representativos incluyen, aunque sin limitaciones, fenilo y naftilo. Los grupos heteroarilo representativos incluyen, aunque sin limitaciones, furano, pirano y piridino. Los grupos aralquilo representativos incluyen, aunque sin limitaciones, bencilo, y fenetilo.

La expresión "hidrocarbilo sustituido" como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo hidrocarbilo en el que al menos un hidrógeno del mismo se ha sustituido con un grupo que es distinto de hidrógeno, tal como, aunque sin limitaciones, grupos halo, grupos hidroxilo, grupos éter, grupos tiol, grupos tioéter, grupos ácido carboxílico, grupos éster de ácido carboxílico, grupos ácido fosfórico, grupos éster de ácido fosfórico, grupos ácido sulfónico, grupos éster de ácido sulfónico, grupos nitro, grupos ciano, grupos hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo, alqueno, alquino, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo, y grupos aralquilo), y grupos amina, tal como -N(R₁₁')(R₁₂'), donde cada uno de R₁₁' y R₁₂' se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido, o R₁₁' y R₁₂' juntos forman un anillo cíclico que incluye opcionalmente al menos un heteroátomo (por ejemplo, -O- y/o -S-).

La expresión "hidrocarbilo sustituido" incluye sustituyentes halohidrocarbilo (o hidrocarbilo sustituido con halo). El término "halohidrocarbilo" como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, y términos similares, tal como hidrocarbilo sustituido con halo, significa que al menos un átomo de hidrógeno del hidrocarbilo (por ejemplo, de los grupos alquilo, alqueno, alquino, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo, y aralquilo) se reemplaza por un átomo de halógeno seleccionado de cloro, bromo, flúor y yodo. El grado de halogenación puede variar desde al menos un átomo de hidrógeno reemplazado por un átomo de halógeno (por ejemplo, un grupo fluorometilo) hasta la halogenación completa (perhalogenación) en la que todos los átomos de hidrógeno reemplazables en el grupo hidrocarbilo han sido reemplazados por un átomo de halógeno (por ejemplo, trifluorometilo o perfluorometilo). De forma correspondiente, la expresión "grupo per-halohidrocarbilo" como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones significa un grupo hidrocarbilo en el que todos los hidrógenos reemplazables se han reemplazado con un halógeno. Los ejemplos de grupos perhalohidrocarbilo incluyen, aunque sin limitaciones, grupos fenilo perhalogenados y grupos alquilo perhalogenados.

Con algunas realizaciones, los grupos hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido pueden, en cada caso, estar interrumpidos independientemente y opcionalmente con al menos uno de -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO₂-, -N(R₁₁)-. Tal como se usa en el presente documento, por interrumpirse con al menos uno de -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO₂-, -N(R₁₁)-, significa que al menos un carbono de, pero menos de todos los carbonos del grupo hidrocarbilo o del grupo hidrocarbilo sustituido, se reemplaza independientemente en cada caso con uno de los grupos de enlace divalentes citados. Los grupos hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido pueden interrumpirse con dos o más de los grupos de enlace citados anteriormente, que pueden ser adyacentes entre sí o estar separados por uno o más carbonos.

Tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, las menciones de grupos "lineales o ramificados" o "lineales, ramificados o cíclicos", tal como alquilo lineal o ramificado, o alquilo lineal, ramificado o cíclico, se entiende en el presente documento que incluyen: un grupo metileno o un grupo metilo; grupos que son lineales, tales como grupos alquilo C₂-C₂₅ lineales; grupos que están debidamente ramificados, tales como grupos alquilo C₃-C₂₅ ramificados; y grupos que son apropiadamente cíclicos, tales como grupos cicloalquilo C₃-C₂₅ (o alquilo C₃-C₂₅ cíclico).

Tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, a menos que se indique otra cosa, las representaciones de izquierda a derecha de grupos de enlace, tales como grupos de enlace divalentes, incluyen otras orientaciones apropiadas, tal como, orientaciones de derecha a izquierda. Para fines de ilustración no limitante, la representación de izquierda a derecha del grupo de enlace divalente $-C(O)O-$, incluye la representación de derecha a izquierda del mismo, $-O(O)C-$.

Tal como se usa en el presente documento, los artículos "un", "una", y "el/la" incluyen referentes en plural a menos que se limite de forma expresa e inequívoca de otro modo a un referente.

Tal como se usa en el presente documento, el término "transparente" significa que tiene una transmisión de más de 0 % hasta 100 % en un intervalo de longitud de onda deseado, tal como la luz visible. Tal como se usa en el presente documento, el término "translúcido" significa que permite que la radiación electromagnética, tal como la luz visible, sea transmitida pero difundiéndose o dispersando esta radiación electromagnética. Tal como se usa en el presente documento, el término "opaco" significa que tiene una transmisión de sustancialmente 0 %, tal como 0 %, en un intervalo de longitud de onda deseada, tal como la luz visible.

Los artículos reflectantes de acuerdo con algunas realizaciones no limitativas de la presente invención pueden describirse con referencia a la figura 1. Con referencia a la figura 1, el artículo reflectante 2, que puede ser un espejo solar, incluye un sustrato transparente 11. El sustrato transparente 11 tiene una primera superficie principal 14 y una segunda superficie principal 17, que son opuestas una de otra. La primera superficie principal 14 puede hacer referencia a una superficie externa. La primera superficie principal 14 normalmente está orientada a la radiación electromagnética incidente, tal como la radiación solar incidente. La segunda superficie principal 17 normalmente está orientada a la radiación electromagnética incidente. Se forma una capa base 20 sobre al menos una porción de la segunda superficie principal 17 del sustrato transparente 11. Una o más capas opcionales (no se muestran), que son normalmente capas inorgánicas, pueden interponerse entre la segunda superficie principal 17 y la capa base 20. La capa base 20 puede ser una capa base simple o multicapa, tal como se tratará con más detalle en el presente documento. Como se representa en la figura 1, la capa base 20 se forma directamente sobre o encima y linda con la segunda superficie principal 17 del sustrato transparente 11. Se forma un recubrimiento reflectante primario 23 sobre al menos una porción de la capa base 20. El recubrimiento reflectante primario 23 puede ser un recubrimiento reflectante de una o varias capas. Se pueden interponer una o más capas opcionales entre el recubrimiento reflectante primario 23 y la capa base 20. Como se representa en la figura 1, el recubrimiento reflectante primario 23 se forma directamente sobre o encima y linda con la capa base 20. Se forma un recubrimiento protector inorgánico 26 sobre al menos una porción del recubrimiento reflectante primario 23. El recubrimiento protector inorgánico 26 puede ser un recubrimiento inorgánico de una capa o varias capas. Se pueden interponer una o más capas opcionales entre el recubrimiento reflectante primario 23 y el recubrimiento protector inorgánico 26. Como se representa en la figura 1, el recubrimiento protector inorgánico 26 se forma directamente sobre o encima y linda con el recubrimiento reflectante primario 23.

El artículo reflectante 2 de la figura 1 incluye además una capa catódica de sacrificio 29, que se forma sobre al menos una porción de recubrimiento protector inorgánico 26. La capa catódica de sacrificio 29 puede ser una capa de sacrificio de una o varias capas. La capa catódica de sacrificio 29 tiene una superficie superior 88. Se pueden interponer una o más capas opcionales adicionales entre el recubrimiento protector inorgánico 26 y la capa catódica de sacrificio 29, tales como una o más capas o tratamientos que promueven la adhesión. Como se representa en la figura 1, la capa catódica de sacrificio 29 se forma directamente sobre o encima y linda con el recubrimiento protector inorgánico 26.

Con referencia adicional a la figura 1, el artículo reflectante 2 también incluye un recubrimiento externo de polímero 32 formado sobre la capa catódica de sacrificio 29. El recubrimiento externo de polímero 32 puede ser un recubrimiento externo de polímero de una o varias capas. Se pueden interponer una o más capas opcionales adicionales entre la capa catódica de sacrificio 29 y el recubrimiento externo de polímero orgánico 32. Como se representa en la figura 1, el recubrimiento externo de polímero orgánico 32 se forma directamente sobre o encima y linda con la capa catódica de sacrificio 29.

La capa catódica de sacrificio del artículo reflectante de la presente invención incluye al menos uno de magnesio, aluminio y un metal de transición, y está libre de plomo. Por "libre de plomo" significa que la capa catódica de sacrificio no contiene sustancialmente plomo, tal como menos de 0,001 por ciento en peso de plomo, o menos de 0,0001 por ciento en peso de plomo, tal como sustancialmente 0 por ciento en peso de plomo, en función del peso total de la capa catódica de sacrificio. El término "plomo" con respecto a la capa catódica de sacrificio incluye plomo elemental, compuestos de plomo orgánico, aleaciones de plomo y metal, mezclas de plomo y metal, y combinaciones de los mismos.

Los metales de transición que se pueden incluir en la capa catódica de sacrificio se pueden seleccionar de uno o más de los metales (o elementos) de transición de la tabla periódica de los elementos, tales como los elementos en los grupos 3 a 12 de la tabla periódica de los elementos. El metal de transición de la capa catódica de sacrificio se puede seleccionar de uno o más metales de transición, mezclas de dos o más metales de transición, aleaciones de

dos o más metales de transición y combinaciones de los mismos.

Con algunas realizaciones de la presente invención, el metal de la capa catódica de sacrificio se selecciona de cinc, aluminio, cobre, magnesio, aleaciones de dos o más de los mismos, mezclas de dos o más de los mismos y combinaciones de dos o más de los mismos. El metal de transición de la capa catódica de sacrificio, de acuerdo con algunas realizaciones adicionales, se puede seleccionar de cinc, compuestos de cinc orgánico y combinaciones de los mismos. El grupo o grupos orgánicos de los compuestos de cinc orgánico se seleccionan cada uno independientemente de uno o más grupos hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido.

La capa catódica de sacrificio se puede aplicar o formar, con algunas realizaciones, por métodos que incluyen, aunque sin limitaciones: métodos químicos húmedos, tal como precipitación de la capa de la solución, recubrimiento químico, química de sol-gel, etc.; métodos electroquímicos, tales como galvanoplastia o electrodeposición; deposición por pulverización catódica, tal como deposición de vapor por pulverización catódica con magnetrón (MSVD); métodos de evaporación, tales como evaporación térmica o evaporación por haz de electrones; deposición química de vapor (CVD); pirólisis por pulverización; pulverización con llama; pulverización de plasma; aplicación de pulverización líquida; aplicación de pulverización en polvo; recubrimiento por centrifugado; recubrimiento con rasqueta; o recubrimiento de cortina.

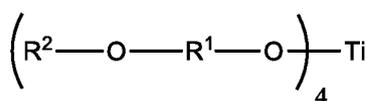
De acuerdo con algunas realizaciones, la capa catódica de sacrificio se apoya (o se aplica) en un promotor de adhesión subyacente o una capa promotora de la adhesión. Por ejemplo y con algunas realizaciones, un promotor de adhesión o una capa promotora de la adhesión (no mostrada en los dibujos) se interpone entre la capa catódica de sacrificio (por ejemplo, 29) y el recubrimiento protector inorgánico (por ejemplo, 26). El promotor de adhesión o la capa promotora de la adhesión puede incluir materiales promotores de la adhesión reconocidos en la técnica. De acuerdo con algunas realizaciones, la capa catódica de sacrificio se forma o aplica directamente sobre una composición promotora de la adhesión previamente aplicada que incluye uno o más silanos, tales como silanos con función amina (por ejemplo, aminoalquiltrialcoxisilanos) y silanos con funcionalidad oxirano (por ejemplo, glicidoxialquiltrialcoxisilanos). Un ejemplo de un silano con función amina es el gamma-aminopropiltriatoxisilano, y un ejemplo de un silano con función oxirano es el gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano.

El metal de la capa catódica de sacrificio es un metal en partículas. El metal en partículas puede tener formas seleccionadas de, aunque sin limitaciones, formas esféricas, formas ovaladas, formas de escama (o escamas), formas irregulares, formas cúbicas, formas fibrosas y combinaciones de los mismos. El metal en partículas puede tener una amplia gama de tamaños de partícula, que se describen normalmente como tamaños de partícula promedio con respecto a la dimensión más grande (por ejemplo, ancho o alto) de las partículas. Por ejemplo, el metal en partículas puede tener un tamaño de partícula promedio mayor de 0 micrómetros (o micrómetros) y menor o igual a 100 micrómetros, tal como de 0,1 a 50 micrómetros, o de 0,5 a 40 micrómetros, o de 1 a 30 micrómetros. El metal en partículas puede tener un amplio intervalo de relaciones de aspecto (anchura: altura), tal como de más de o igual a 1:1, a menos de o igual a 100:1 o de 1,5:1 a 50:1, o de 2:1 a 20:1. De acuerdo con algunas realizaciones, el metal en partículas tiene forma de escamas (o está en forma de escamas), que puede tener una dimensión alargada (o anchura) de hasta 200 micrómetros, tal como una dimensión alargada de 10 a 150 micrómetros o de 20 a 125 micrómetros o de 30 a 110 micrómetros.

Con algunas realizaciones de la presente invención, la capa catódica de sacrificio incluye partículas metálicas y una matriz inorgánica formada a partir de al menos un organo-titanato. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "matriz inorgánica" con respecto a la capa catódica de sacrificio incluye matrices híbridas de polímero orgánico-inorgánico, tal como se describirá con más detalle en el presente documento. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "organo-titanato" incluye, aunque sin limitaciones, organo-titanatos, organo-titanatos quelados, organo-titanatos parcialmente hidrolizados y combinaciones de los mismos. Generalmente, los organo-titanatos pueden representarse por la fórmula $(RO)_4Ti$, en la que cada R se selecciona independientemente de hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido, cada uno de los cuales puede ser opcionalmente interrumpido con al menos uno de -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO₂-, -N(R₁₁')-, donde R₁₁' se selecciona de hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, y combinaciones de dos o más de los mismos. Tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, por interrumpirse con al menos uno de -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO₂-, -N(R₁₁')-, significa que al menos un carbono de, pero menos de todos los carbonos del grupo hidrocarbilo o del grupo hidrocarbilo sustituido, se reemplaza independientemente en cada caso con uno de los grupos de enlace divalentes citados. Los grupos hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido pueden interrumpirse con dos o más de los grupos de enlace citados anteriormente, que pueden ser adyacentes entre sí o estar separados por uno o más carbonos.

Los organo-titanatos, con algunas realizaciones, pueden representarse mediante la siguiente Fórmula I.

Fórmula I



Con referencia a la Fórmula I, R¹ y R² se seleccionan en cada caso independientemente de grupos hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido. De acuerdo con algunas realizaciones, R¹ puede seleccionarse más particularmente de un grupo alquilo (o alquileno) C₁-C₂₀ divalente lineal, ramificado o cíclico, tal como metileno, etileno, n-propileno, isopropileno, etc. El grupo R² de Fórmula I puede seleccionarse con algunas realizaciones de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineal, ramificado o cíclico. Con algunas realizaciones, R¹ se selecciona de alquilo C₁-C₅ lineal o ramificado, tal como etileno (-CH₂CH₂-), y R² se selecciona de alquilo C₆-C₂₀ lineal o ramificado, tal como octilo.

Los ejemplos de titanatos que se pueden usar en la presente invención incluyen, aunque sin limitaciones a los descritos en la patente de Estados Unidos 6,562,990 en la columna 4, línea 63 a la columna 5, línea 9. Otros ejemplos de titanatos que pueden usarse en la presente invención, incluyen, aunque sin limitaciones, los disponibles comercialmente de DuPont con el nombre comercial TYZOR®, tal como TYZOR® TPT, que hace referencia a titanato de tetraisopropilo, TYZOR® TnBT, que hace referencia a titanato de tetra-n-butilo, y TYZOR® TOT, y que hace referencia a titanato de tetra-2-etilhexilo.

Los ejemplos de titanatos quelados que se pueden usar en la presente invención incluyen, aunque sin limitaciones, los descritos en los números de patente de Estados Unidos 2,680,108 y 6,562,990. En determinadas realizaciones de la presente invención, se utiliza un titanato quelado que se forma a partir de un agente quelante que incluye un compuesto de dicarbonilo. Los ejemplos de compuestos de dicarbonilo a partir de los cuales se pueden preparar titanatos quelados adecuados incluyen, aunque sin limitaciones, los materiales descritos en la patente de Estados Unidos n.º 2,680,108 en la columna 2, líneas 13-16 y la patente de Estados Unidos N.º 6,562,990 en la columna 2, líneas 56-64. Otros ejemplos de titanatos quelados que pueden usarse en la presente invención, incluyen, aunque sin limitaciones, los disponibles comercialmente de DuPont con el nombre comercial TYZOR®.

Generalmente, el metal en partículas y el organo-titanato se mezclan, opcionalmente con materiales adicionales que incluyen, aunque sin limitaciones, disolvente, diluyente, agente tixotrópico y/o tensioactivo, con cizallamiento suficiente, que da como resultado la formación de una composición de recubrimiento inorgánica. La composición de recubrimiento inorgánica se aplica sobre una capa expuesta del artículo reflectante, tal como el recubrimiento protector inorgánico. El recubrimiento inorgánico aplicado se somete después a una temperatura elevada durante un período de tiempo suficiente, para dar como resultado la formación de la capa catódica de sacrificio, que incluye una matriz inorgánica en la que el metal en partículas se dispersa y contiene. El recubrimiento inorgánico aplicado puede exponerse a una temperatura elevada de, por ejemplo, al menos 149 °C o al menos 163 °C o al menos 177 °C, tal como de 149 °C a 204 °C, durante un período de tiempo de al menos 5 minutos, y normalmente menos de o igual a 24 horas, tal como de 15 minutos a 60 minutos.

Con algunas realizaciones de la presente invención, la composición de recubrimiento inorgánica a partir de la cual se forma la capa catódica de sacrificio, opcionalmente puede incluir además un polímero orgánico polifuncional que tiene al menos dos grupos funcionales que son reactivos con grupos alcoxi, tal como, aunque sin limitaciones, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amina primaria, grupos de aminas secundarias y grupos de ácido protónico, tales como grupos de ácido carboxílico y combinaciones de dos o más de los mismos. El polímero orgánico polifuncional reacciona (o se condensa) con el organo-titanato a temperatura elevada, para formar una matriz de polímero híbrido orgánico-inorgánico.

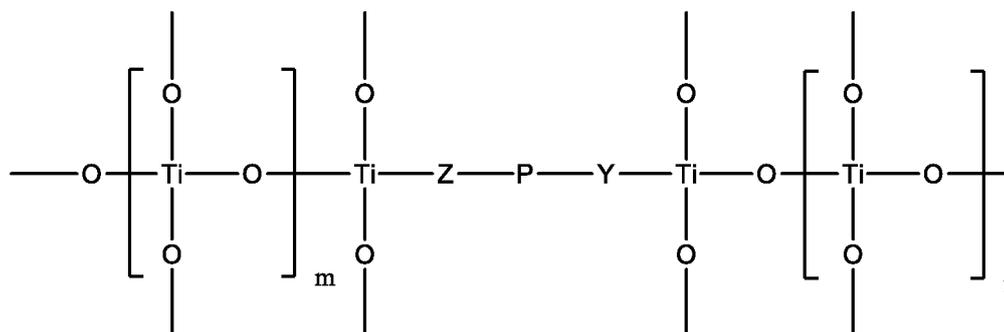
Los ejemplos de polímeros orgánicos de los que se puede seleccionar el polímero orgánico polifuncional incluyen, aunque sin limitaciones, polímeros acrílicos, polímeros de poliéster, polímeros de poliuretano, polímeros de poliéter, polímeros a base de silicio y combinaciones de los mismos. Los polímeros a base de silicio incluyen una o más unidades de -SiO- en su estructura principal.

Con algunas realizaciones, el polímero orgánico polifuncional incluye dos o más grupos hidroxilo y puede denominarse un compuesto polihidroxilado o polioliol. Los ejemplos de polioles a partir de los cuales se puede seleccionar y/o incluir el polímero orgánico polifuncional, incluyen los descritos en la patente de Estados Unidos No. 4,046,729, en la col. 7, línea 52 a la col. 10, línea 35.

Con algunas realizaciones de la presente invención, el polímero orgánico polifuncional que tiene dos o más grupos hidroxilo se prepara a partir de la reacción de uno o más polioles aromáticos, tales como polioles o dioles de tipo bisfenol (por ejemplo, bisfenol A, F, E, M, P y/o Z), y uno o más óxidos de alquileno, tal como óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno. Los ejemplos de polímeros orgánicos polifuncionales que tienen dos o más grupos hidroxilo que se preparan a partir de polioliol aromático y óxido de alquileno incluyen, aunque sin limitaciones, aquellos comercialmente disponibles de BASF bajo el nombre comercial MACOL. Con algunas realizaciones, el polímero orgánico polifuncional que tiene dos o más grupos hidroxilo se prepara a partir de seis moles de óxido de etileno reaccionados con un mol de bisfenol A, que está disponible comercialmente bajo el nombre comercial MACOL 98B polioliol.

Con algunas realizaciones, al menos una porción de la matriz de polímero híbrido orgánico-inorgánico de la capa catódica de sacrificio puede representarse mediante la siguiente Fórmula II.

Fórmula II



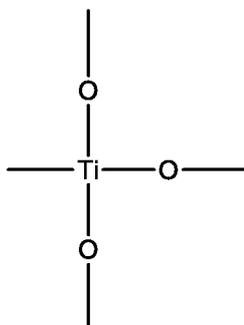
5 En referencia a la Fórmula II, P deriva de, o representa, un residuo de, el polímero orgánico polifuncional. Los grupos Z e Y de Fórmula II, cada uno se selecciona independientemente de un residuo de un grupo funcional del polímero orgánico polifuncional, tal como, -O-, -S-, -NH-, -N(R')- donde R' es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, y -C(O)O-. El polímero como se representa en la matriz de polímero híbrido orgánico-inorgánico representado por la Fórmula II, es un polímero orgánico difuncional que tiene dos grupos funcionales reactivos con los grupos alcoxi del titanato. Tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento, el polímero orgánico polifuncional puede incluir más de dos (por ejemplo, tres o más) de tales grupos funcionales, que no están representados, pero que podría extrapolarse de la representación proporcionada por la Fórmula II.

10
15 Con referencia adicional a la Fórmula II, m y n son cada uno de forma independiente al menos 0, siempre que la suma de m y n sea mayor que 0. Con algunas realizaciones de la presente invención, m y n son cada uno de forma independiente de 0 a 100 o de 1 a 50 o de 1 a 10, siempre que la suma de m y n sea mayor que cero. La matriz híbrida de polímero orgánico-inorgánico, o una porción de la misma, de la capa catódica de sacrificio representada por la Fórmula II, puede incluir más de un residuo (por ejemplo, dos o más residuos) del polímero orgánico polifuncional.

20
25 Con referencia adicional a la matriz híbrida de polímero orgánico-inorgánico, o una porción de la misma, representada por la Fórmula II, cuando m y n son cada uno al menos 1, se puede añadir agua al titanato para formar un hidrolizado parcial. La formación del hidrolizado (por ejemplo, mediante la adición de agua) se puede realizar antes de, durante y/o después de la adición del polímero orgánico polifuncional. Como alternativa o adicionalmente, se pueden usar hidrolizados parciales preformados, tales como hidrolizados parciales disponibles comercialmente de DuPont con el nombre comercial TYZOR, tal como TYZOR BTP (polititanato de n-butilo).

30
35 Con algunas realizaciones de la presente invención, cuando la capa catódica de sacrificio incluye partículas metálicas, tal como en forma de escamas y una matriz inorgánica formada de al menos un organo-titanato, la capa catódica de sacrificio está sustancialmente libre de una matriz de polímero orgánico. Tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, la expresión "sustancialmente libre de una matriz de polímero orgánico" con respecto a la capa catódica de sacrificio, significa que la capa catódica de sacrificio está libre de una matriz de polímero orgánico que no incluye residuos de titanato, tal como lo representa la siguiente Fórmula III, unido covalentemente al polímero orgánico.

Fórmula III



40 Tal como se usa adicionalmente en el presente documento y en las reivindicaciones, la expresión "sustancialmente libre de una matriz de polímero orgánico" con respecto a la capa catódica de sacrificio no incluye matrices híbridas de polímero orgánico-inorgánico.

La cantidad de polímero orgánico polifuncional utilizado para formar la matriz híbrida de polímero orgánico-inorgánico es normalmente menor o igual a 1 parte en peso, por 1 parte en peso de titanato, medido sobre la base del contenido teórico de TiO_2 en la matriz resultante de polímero híbrido orgánico-inorgánico. Por ejemplo, la matriz híbrida de polímero orgánico-inorgánico se puede producir haciendo reaccionar titanato y polímero orgánico polifuncional en una relación en peso de, de 1 a 6 o de 3 a 5, partes en peso de titanato, medido sobre la base del contenido teórico de TiO_2 en la matriz híbrida polímero híbrido orgánico-inorgánico resultante, a 1 parte en peso del polímero orgánico polifuncional.

Cuando la capa catódica de sacrificio incluye partículas metálicas y una matriz inorgánica formada a partir de al menos un organo-titanato, el metal está presente en una cantidad de al menos el 50 por ciento en peso y menos del 100 por ciento en peso, tal como del 50 al 98 por ciento en peso o del 55 al 95 por ciento en peso o del 60 al 90 por ciento en peso o del 90 al 98 por ciento en peso o del 93 al 97 por ciento en peso, en función del peso total de sólidos de la composición a partir de la cual se forma la matriz inorgánica, o el peso total de la matriz inorgánica resultante. De forma correspondiente, el organo-titanato y el polímero orgánico polifuncional opcional pueden estar presentes en una cantidad mayor de 0 por ciento en peso y menor o igual a 50 por ciento en peso, tal como de 2 a 50 por ciento en peso o de 5 a 45 por ciento en peso, o de 10 a 40 por ciento en peso, o de 2 a 10 por ciento en peso, o de 3 al 7 por ciento en peso, en función del peso total de sólidos de la composición a partir de la cual se forma la matriz inorgánica, o el peso total de la matriz inorgánica resultante.

Las composiciones de recubrimiento inorgánicas a partir de las cuales se puede preparar la capa catódica de sacrificio, para incluir partículas de metal y una matriz inorgánica formada por al menos un organo-titanato, pueden incluir otros materiales, como se ha descrito anteriormente en el presente documento. Más particularmente, con algunas realizaciones, las composiciones de recubrimiento inorgánico pueden incluir un diluyente para que la composición de recubrimiento inorgánica tenga una viscosidad deseada para la aplicación mediante técnicas de recubrimiento convencionales. Los diluyentes incluyen al menos un grupo funcional que es reactivo con los grupos alcoxi del organo-titanato. Los ejemplos de diluyentes que se pueden usar incluyen, aunque sin limitaciones, alcoholes, tales como los que tienen hasta aproximadamente 8 átomos de carbono, tales como etanol e isopropanol y éteres de alquilo de glicoles, tales como 1-metoxi-2-propanol y éteres monoalquilo de etilenglicol, dietilenglicol y propilenglicol.

Como alternativa o además de uno o más diluyentes, las composiciones de recubrimiento inorgánicas pueden incluir opcionalmente uno o más disolventes. Los disolventes que se pueden usar incluyen, aunque sin limitaciones, cetonas, tales como metil etil cetona, metilisobutilcetona e isoforona; ésteres y éteres, tal como acetato de 2-etoxietilo y 2-etoxietanol; hidrocarburos aromáticos, tal como benceno, tolueno y xileno; y mezclas de disolventes aromáticos derivados del petróleo, tal como los que se venden comercialmente bajo la marca registrada SOLVESSO®. La cantidad de diluyente y/o disolvente puede variar según el método de recubrimiento, el componente aglutinante inorgánico, la relación en peso entre el metal en partículas y el aglutinante inorgánico (por ejemplo, organo-titanato y polímero orgánico polifuncional opcional), y la presencia de otros ingredientes opcionales, tal como los descritos posteriormente.

Con algunas realizaciones, se pueden incluir pigmentos en las composiciones de recubrimiento inorgánicas a partir de las cuales se puede preparar la capa catódica de sacrificio. Los ejemplos de tales pigmentos incluyen, aunque sin limitaciones, negro de carbono, silicato de magnesio (por ejemplo, talco) y/u óxido de cinc. Con algunas realizaciones adicionales, las composiciones de recubrimiento inorgánicas pueden incluir, de forma alternativa o adicional, uno o más pigmentos orgánicos, tales como, aunque sin limitaciones: compuestos azoicos (monoazoico, diazoico, β -naftol, Naftol AS, lacas de pigmento azoico, bencimidazolona, condensación de di-azoico, complejo de metal, isoindolinona, isoindolina); compuestos policíclicos (ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol, pirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, quinoftalona); y combinaciones de los mismos.

Con algunas realizaciones de la presente invención, la composición de recubrimiento inorgánica a partir de la cual se forma la capa catódica de sacrificio, opcionalmente puede incluir además uno o más eliminadores de la humedad. Los eliminadores de la humedad se pueden seleccionar de materiales reconocidos en la técnica, tales como, aunque sin limitaciones, materiales de aluminosilicato microporosos, silanos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de materiales de aluminosilicato microporoso incluyen, aunque sin limitaciones, ceolitas. Los ejemplos de silanos incluyen, aunque sin limitaciones, silanos con función oxirano, tales como glicidoxialquiltrialcoxisilanos. Un ejemplo de un silano con función oxirano es el gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano. El eliminador de humedad puede estar presente en la composición de recubrimiento inorgánica a partir de la cual se forma la capa catódica de sacrificio en una cantidad adecuada, tal como menos o igual al 10 por ciento o menos o igual al 5 por ciento en peso, en función del peso total de la composición de recubrimiento inorgánica. Con algunas realizaciones, el eliminador de humedad incluye al menos un material de aluminosilicato microporoso, tal como una o más ceolitas y uno o más silanos con función oxirano, tal como gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, estando cada uno presente en una cantidad del 1 por ciento en peso, en función del peso total de la composición de recubrimiento inorgánica.

Las composiciones de recubrimiento inorgánicas a partir de las cuales se puede preparar la capa catódica de sacrificio, para incluir partículas de metal y una matriz inorgánica formada por al menos un organo-titanato, se

describen con más detalle en las publicaciones de solicitud de patente de Estados Unidos número US 2008/0199721 A1 y US 2010/0044235 A1.

5 El recubrimiento externo de polímero orgánico (por ejemplo, 32 de la figura 1) se aplica encima, o directamente sobre, la capa catódica de sacrificio. El recubrimiento externo de polímero orgánico puede aplicarse mediante métodos de recubrimiento, que incluyen, aunque sin limitaciones, aplicación de pulverización líquida, aplicación de recubrimiento en polvo (incluidos los métodos de aplicación por pulverización y lecho fluido), recubrimiento por inmersión, aplicación con rasqueta, recubrimiento químico de cortina, aplicación por centrifugado y métodos de electrodeposición, incluyendo métodos de recubrimiento de cortina por electrodeposición como se describirá con más detalle en el presente documento.

15 El recubrimiento externo de polímero orgánico puede incluir cualquier polímero adecuado. Con algunas realizaciones, el recubrimiento externo de polímero orgánico incluye un polímero seleccionado de polímeros de poliéster, polímeros acrílicos, polímeros de policarbonato, polímeros de poliéter, polímeros de poliuretano y combinaciones de dos o más de los mismos. El recubrimiento externo de polímero orgánico puede ser un recubrimiento termoplástico, un recubrimiento reticulado (por ejemplo, termoestable), o una combinación de los mismos. Normalmente, el recubrimiento externo de polímero orgánico es un recubrimiento reticulado, que tiene una matriz de polímero orgánico reticulado. El recubrimiento externo de polímero orgánico puede incluir, opcionalmente, aditivos seleccionados entre, por ejemplo, estabilizantes de luz ultravioleta, estabilizantes térmicos, agentes de control de flujo, colorantes, pigmentos, tales como pigmentos inorgánicos y/u orgánicos, agentes de refuerzo, tales como fibras inorgánicas y/u orgánicas, y combinaciones de las mismas. Los aditivos pueden estar presentes en el recubrimiento externo de polímero orgánico en cantidades apropiadas reconocidas en la técnica, tal como de 0,1 a 60 por ciento en peso, en función del peso total de sólidos del recubrimiento externo de polímero orgánico.

25 El recubrimiento externo de polímero orgánico puede tener cualquier espesor adecuado, siempre que sea capaz de proteger, al menos suficientemente, la capa catódica de sacrificio subyacente frente a, por ejemplo, daño mecánico (por ejemplo, arañazos) y/o daño ambiental (por ejemplo, corrosión, tal como producidos por la humedad). Normalmente, el recubrimiento externo de polímero orgánico tiene un espesor de al menos 10 micrómetros y menor o igual a 250 micrómetros, tal como de 15 a 150 micrómetros o de 20 a 100 micrómetros.

30 De acuerdo con algunas realizaciones adicionales, El recubrimiento externo de polímero orgánico está libre de plomo. "Libre de plomo" significa que el recubrimiento externo de polímero orgánico no contiene sustancialmente plomo, tal como menos de 0,001 por ciento en peso de plomo, o menos de 0,0001 por ciento en peso de plomo, tal como sustancialmente 0 por ciento en peso de plomo, en función del peso total del recubrimiento externo de polímero orgánico. El término "plomo" con respecto al recubrimiento externo de polímero orgánico incluye plomo elemental, compuestos de plomo orgánico, aleaciones de plomo y metal, mezclas de plomo y metal, y combinaciones de los mismos. Con algunas realizaciones, el recubrimiento externo de polímero orgánico incluye aluminio, magnesio o un metal de transición, seleccionado independientemente de los descritos anteriormente en el presente documento con respecto a la capa catódica de sacrificio, tal como escamas de cinc, y está libre de plomo.

40 De acuerdo con realizaciones en las que el recubrimiento exterior de polímero orgánico incluye aluminio, magnesio o un metal de transición, tal como cinc en partículas que puede estar en forma de escamas de cinc, el metal puede estar presente en una cantidad que normalmente es al menos 1 por ciento en peso y menor o igual a 80 por ciento en peso. Con algunas realizaciones, el recubrimiento exterior de polímero orgánico incluye un metal, tal como escamas de cinc, en una cantidad de 10 a 80 por ciento en peso o de 25 a 60 por ciento en peso o de 30 a 55 por ciento en peso, en función del peso total de sólidos del recubrimiento externo de polímero orgánico.

50 De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, cuando se incluye metal en partículas y una matriz inorgánica formada por al menos un organo-titanato, la capa catódica de sacrificio puede ser conductora de electricidad. Por "conductor de electricidad" se entiende que la capa catódica de sacrificio tiene una conductividad eléctrica al menos suficiente para permitir la electrodeposición de otra capa de recubrimiento directamente sobre ella/encima de ella. La capa catódica de sacrificio puede, por ejemplo, tener una resistividad eléctrica menor o igual a 5 megahohmios/cm², tal como de 0,5 a 5 megahohmios/cm², incluidos los valores indicados.

55 El recubrimiento electrodepositado puede ser electrodepositado catiónicamente o electrodepositado aniónicamente sobre la capa catódica de sacrificio conductora de electricidad. Con métodos de electrodeposición catiónica, la capa catódica de sacrificio es el cátodo (es decir, es el electrodo cargado negativamente) del circuito eléctrico de corriente continua. Con métodos de electrodeposición aniónica, la capa catódica de sacrificio es el ánodo (es decir, es el electrodo cargado positivamente) del circuito eléctrico de corriente continua. El recubrimiento de electrodeposición se electrodeposita normalmente de un baño de electrodeposición acuosa que contiene de 5 a 30 por ciento en peso de sólidos, en función del peso total de la composición acuosa de recubrimiento por electrodeposición. Los sólidos incluyen normalmente al menos un polímero orgánico iónico (aniónico o catiónico), al menos un agente de curado y materiales opcionales, tales como pigmentos, tensioactivos y/o emulsionantes.

65 Con algunas realizaciones, la capa catódica de sacrificio, que incluye metal en partículas y una matriz inorgánica formada por al menos un organo-titanato, es eléctricamente conductor y el recubrimiento externo de polímero

orgánico está electrodepositado catiónicamente sobre la capa catódica de sacrificio, que puede incluir cualquier polímero adecuado, tal como, aunque sin limitaciones, polímeros de poliéster, polímeros acrílicos (a los que se puede hacer referencia en el presente documento de manera equivalente como polímeros (met)acrílicos), polímeros de policarbonato, polímeros de poliéter, polímeros de poliuretano y combinaciones de dos o más de los mismos.

5 Como tales, con algunas realizaciones, la capa catódica de sacrificio y el recubrimiento externo de polímero orgánico se apoyan una sobre otra y la composición de recubrimiento externo de polímero orgánico es un recubrimiento externo de polímero orgánico catiónicamente electrodepositado.

10 El recubrimiento externo de polímero orgánico catiónicamente electrodepositado se electrodeposita normalmente en un baño de electrodeposición catiónico acuoso que incluye de 5 a 30 por ciento en peso de sólidos, en función del peso total de la composición acuosa de recubrimiento por electrodeposición catiónica. Los sólidos incluyen normalmente un polímero orgánico catiónico, un agente de curado, que también se puede denominar agente de reticulación o reticulante, y materiales opcionales, tales como los pigmentos, tensioactivos y/o emulsionantes.

15 El polímero orgánico catiónico se puede seleccionar de cualquier polímero orgánico adecuado, tal como, aunque sin limitaciones: poliésteres; polímeros de poliéter, incluyendo polímeros de poliéter formados a partir de compuestos que tienen al menos dos grupos de hidrógeno activo (por ejemplo, grupos hidroxilo, tiol, amina primaria y/o amina secundaria) y compuestos que tienen al menos dos grupos oxirano; poliuretanos; polímeros (met)acrílicos; y combinaciones de dos o más de los mismos. El polímero orgánico catiónico incluye grupos catiónicos (o grupos de sales catiónicas), o grupos que pueden convertirse en grupos catiónicos (o grupos de sales catiónicas), tales como aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, grupos sulfonio y combinaciones de los mismos.

20

El polímero orgánico catiónico normalmente tiene un peso equivalente de grupo de sal catiónica (por ejemplo, sal de amina o sal de sulfonio) de al menos 1.000 gramos/equivalente o al menos 1.500 gramos/equivalente o al menos 2.000 gramos/equivalente. El peso equivalente del grupo de sal catiónica del polímero orgánico catiónico también es, normalmente, menor de 15.000 gramos/equivalente, o menor de 10.000 gramos/equivalente o menor de 6.000 gramos/equivalente. El peso equivalente del grupo de sal catiónica del polímero orgánico catiónico puede variar entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores citados, tal como de 1.000 a 15.000 gramos/equivalente o de 1.500 a 10.000 gramos/equivalente o de 2.000 a 6.000 gramos/equivalente. El peso equivalente del grupo de sal catiónica del polímero orgánico catiónico, ya sea que contengan grupos de sal de amina o sulfonio, se puede determinar de acuerdo con los métodos de titulación reconocidos en la técnica. Por ejemplo, cuando los grupos de sal catiónica son grupos de sal de amina, se puede determinar el peso equivalente, con algunas realizaciones, de acuerdo con la norma ASTM-D4370.

25

30

35 El polímero orgánico catiónico también incluye grupos funcionales que son capaces de formar enlaces covalentes con los grupos reactivos del agente de curado. Los ejemplos de grupos funcionales que puede tener el polímero orgánico catiónico incluyen, aunque sin limitaciones: grupos hidroxilo; grupos tiol; grupos de amina primaria y/o secundaria que no están en forma de un grupo de sal catiónica; grupos isocianato, que normalmente están en forma de grupos isocianato bloqueados; grupos oxirano; grupos etilénicamente insaturados; y combinaciones de dos o más de los mismos. Normalmente, el polímero orgánico catiónico tiene grupos funcionales de hidrógeno activo, tales como grupos hidroxilo y/o grupos tiol.

40

Con algunas realizaciones, los grupos de hidrógeno activo del polímero orgánico catiónico son grupos hidroxilo. El polímero orgánico catiónico puede tener un índice de hidroxilo de al menos 50 o al menos 100, o al menos 300. El índice de hidroxilo del polímero orgánico catiónico también puede ser inferior a 500 o inferior a 400 o inferior a 350. El índice de hidroxilo del polímero orgánico catiónico puede variar entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores mencionados, tal como de 50 a 500 o de 100 a 400 o de 300 a 350.

45

El peso molecular promedio en número (Mn) del polímero orgánico catiónico, de la composición de recubrimiento externo de polímero orgánico catiónicamente electrodepositada, puede ser al menos 250, o al menos 1.000 o al menos 2.000. El polímero orgánico catiónico también puede tener un Mn de menos de 30.000 o menos de 25.000, o menos de 20.000. El Mn del polímero orgánico catiónico puede variar entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores citados, por ejemplo, de 250 a 30.000 o de 1000 a 25.000 o de 2.000 a 20.000.

50

55 El polímero orgánico catiónico del recubrimiento externo de polímero orgánico catiónicamente electrodepositado puede, en algunas realizaciones, ser un polímero acrílico catiónico y, más particularmente, un polímero (met)acrílico catiónico. El polímero acrílico catiónico se puede preparar a partir de monómeros etilénicamente insaturados y radicalmente polimerizables, que incluyen, aunque sin limitaciones, monómeros de (met)acrilato, monómeros de ácido (met)acrílico y, opcionalmente, otros monómeros polimerizables por radicales etilénicamente insaturados, tales como monómeros alílicos, monómeros aromáticos de vinilo y/o ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos. Los ejemplos de monómeros de (met)acrilato incluyen, aunque sin limitaciones, (met)acrilatos de alquilo, tal como (met)acrilatos de alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo, por ejemplo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de *terc*-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de ciclohexilo y (met)acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo.

60

65

Los ejemplos de monómeros aromáticos de vinilo a partir de los cuales se puede preparar el polímero acrílico catiónico incluyen, aunque sin limitaciones, estireno, p-clorometilestireno, divinilbenceno, vinilnaftaleno y divinilnaftaleno.

- 5 Los ejemplos de ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos a partir de los cuales se puede preparar el polímero acrílico catiónico incluyen, aunque sin limitaciones, acetato de vinilo, versatato de vinilo, butirato de vinilo, benzoato de vinilo, 3,4-dimetoxibenzoato de vinilo y similares.

- 10 Tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, por "monómero(s) alílico(s)" se entiende monómeros que contienen funcionalidad alílica sustituida y/o no sustituida, en el que uno o más radicales representados por la siguiente fórmula general IV,



- 15 Con referencia a la Fórmula IV, R^3 es hidrógeno, halógeno o un grupo alquilo C_1 a C_4 . Normalmente, R^3 es hidrógeno o metilo y, en consecuencia, la fórmula general IV representa un radical (met)alilo no sustituido. Los ejemplos de monómeros alílicos incluyen, aunque sin limitaciones: alcohol (met)alílico; éteres de (met)alilo, tal como metil (met)alil éter; y ésteres de (met)alilo de ácidos carboxílicos, tal como acetato de (met)alilo.

- 20 Con algunas realizaciones, el polímero orgánico catiónico es un polímero orgánico catiónico con función hidroxilo, que puede prepararse a partir de ésteres de hidroxialquilo de ácido (met) acrílico que contienen de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo. Los ejemplos de monómeros de (met)acrilato con función hidroxilo a partir de los cuales se puede preparar el polímero orgánico catiónico incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de hidroxietilo y/o (met)acrilato de hidroxipropilo.

- 25 Con otras realizaciones, el polímero orgánico catiónico es un polímero orgánico catiónico con función hidroxilo, que incluye grupos de beta-hidroxi éster preparados a partir de la reacción de un monómero funcional de ácido etilénicamente insaturado y un compuesto epoxi (u oxirano) que contiene, por ejemplo, al menos 5 átomos de carbono. Los ejemplos de monómeros funcionales de ácido etilénicamente insaturados adecuados son ácidos
30 (met)acrílicos. Los ejemplos de compuestos epoxídicos (u de función oxirano) adecuados incluyen ésteres de glicidilo y éteres de glicidilo. Los ejemplos de éteres de glicidilo incluyen aquellos que contienen de 8 a 50 átomos de carbono, tales como éter de propilglicidilo, éter de butilglicidilo y éter de fenilglicidilo. Los ejemplos de ésteres de glicidilo adecuados incluyen, neopentanoato de glicidilo y neodecanoato de glicidilo, disponible comercialmente de
35 Shell Chemical Company como CARDURA E. Después de la formación del polímero, los grupos de ácido carboxílico de las unidades de monómero de ácido (met)acrílico dentro del esqueleto del polímero pueden hacerse reaccionar con un compuesto con función oxirano, tal como un éter de glicidilo y/o éster de glicidilo.

- Los grupos de sal catiónica del polímero orgánico catiónico pueden ser grupos de sal de amina, que se pueden formar a partir de la reacción de un polímero con función epóxido, tal como un polímero acrílico con función epóxido
40 con un compuesto que contiene un grupo amina primaria o secundaria, tales como metilamina, dietanolamina, amoníaco, diisopropanolamina, N-metil etanolamina, dietilentriamina, dipropileno triamina, bishexametilenti triamina, la dicetimina de dietilentriamina, la dicetimina de dipropilenti triamina, la dicetimina de bishexametilenti triamina y sus mezclas. Los grupos amina se pueden neutralizar al menos parcialmente con un ácido. Los ácidos adecuados incluyen ácidos orgánicos e inorgánicos, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido fosfórico, ácido
45 dimetilolpropiónico y ácido sulfámico. Se pueden usar mezclas de ácidos. La resina puede contener grupos amina primaria, secundaria y/o terciaria. Los polímeros acrílicos catiónicos adecuados que contienen grupos amino incluyen aquellos polímeros descritos en las patentes de Estados Unidos n. 3,455,806 and 3,928,157 y la publicación de Estados Unidos n.º 2003/0054193. Como alternativa, los grupos de sal de amina se pueden introducir directamente, normalmente durante la polimerización, preparando el polímero orgánico catiónico a partir de uno o
50 más monómeros que contienen grupos amino, tal como un (met)acrilato de aminoalquilo, por ejemplo metacrilato de dimetilaminopropilo.

- Los grupos de sal de sulfonio se pueden introducir en un polímero orgánico que tiene función epóxido, haciendo reaccionar el polímero con función epóxido con un sulfuro en presencia de un ácido. Los sulfuros que pueden usarse
55 para preparar polímeros orgánicos que tienen grupos sulfonio pueden ser sulfuros alifáticos, mixtos alifáticos-aromáticos, de aralquilo o cíclicos. Los ejemplos de tales sulfuros incluyen, aunque sin limitaciones, sulfuro de dietilo, sulfuro de dipropilo, sulfuro de dibutilo, sulfuro de difenilo, sulfuro de dihexilo, sulfuro de etilfenilo, sulfuro de tetrametileno, sulfuro de pentametileno, tioldietanol, tioldipropanol y tioldibutanol. Con algunas realizaciones, el sulfuro puede ser representado por la siguiente estructura, R^5-S-R^6 , siendo R^5 y R^6 cada uno independientemente alquilo o
60 hidroxialquilo que contiene de 2 a 12 átomos de carbono. Con otras realizaciones, el sulfuro usado es tioldietanol, en el que R^5 y R^6 son cada uno hidroxialquilo que contiene 2 átomos de carbono. El ácido utilizado para formar la sal de sulfonio, que se puede describir como una sal de sulfonio ternaria, puede seleccionarse de una amplia gama de ácidos, siempre que den lugar a la formación de grupos sulfonio, tales como ácidos orgánicos y/o ácidos inorgánicos. Con algunas realizaciones, el ácido se selecciona de uno o más ácidos carboxílicos orgánicos. Los
65 ejemplos de ácidos que pueden usarse para formar los grupos sulfonio incluyen, aunque sin limitaciones, ácido bórico, ácido fórmico, ácido láctico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido dimetilolpropiónico, ácido

clorhídrico, ácido fosfórico y ácido sulfúrico. Con algunas realizaciones adicionales, se usa dimetilolpropiónico para formar los grupos sulfonio. La introducción de grupos de sales de sulfonio en el polímero orgánico catiónico se describe en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos n.º 3,959,106 y 4,715,898.

5 Los ejemplos de monómeros con función epóxido, que después de la formación del polímero, se pueden hacer reaccionar para formar grupos de sal de amina o grupos de sal de sulfonio, incluyen, por ejemplo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, (met)acrilato de 2-(3,4-epoxiciclohexilmetilo) y éter de alilglicidilo.

10 La composición de recubrimiento externo de polímero orgánico catiónicamente electrodepositada, además de (a) un polímero orgánico catiónico, también incluye (b) un agente de curado que tiene al menos dos grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales del polímero catiónico orgánico (a). Con algunas realizaciones, el polímero orgánico catiónico tiene grupos de hidrógeno activo y, como tal, el agente de curado tiene al menos dos grupos funcionales que son reactivos con los grupos de hidrógeno activo del polímero orgánico catiónico.

15 Los ejemplos de agentes de curado adecuados que tienen grupos funcionales que son reactivos con grupos de hidrógeno activo, incluyen agentes de curado con función epóxido, agentes de curado de poliisocianato y agentes de curado aminoplásticos. Los agentes de curado que se pueden usar en la composición de recubrimiento externo de polímero orgánico catiónicamente electrodepositado incluyen poliisocianatos orgánicos bloqueados. Los poliisocianatos pueden estar completamente bloqueados, como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 3,984,299, columna 1, líneas 1 a 68, columna 2 y columna 3, líneas 1 a 15, o parcialmente bloqueados y reaccionados con el esqueleto del polímero como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 3,947,338, columna 2 líneas 65 a 68, columna 3 y columna 4, líneas 1 a 30. Por "bloqueado" se entiende que los grupos isocianato (los grupos -NCO) han reaccionado con un compuesto de manera que el grupo isocianato bloqueado
20
25 resultante es estable en presencia de (o no creativo) grupos de hidrógeno activo a temperatura ambiente, pero reactivo con grupos de hidrógeno activo en la película que forma el polímero orgánico catiónico a temperaturas elevadas, tal como de 90 °C a 200 °C.

30 Los ejemplos de poliisocianatos incluyen poliisocianatos aromáticos y alifáticos, incluyendo poliisocianatos cicloalifáticos y ejemplos representativos incluyen difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI), 2,4- o 2,6-toluenodiisocianato (TDI), incluyendo mezclas de los mismos, diisocianato de p-fenileno, diisocianatos de tetrametileno y hexametileno, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato, diisocianato de isoforona, mezclas de fenilmetano-4,4'-diisocianato y polimetileno-poliisocianato. Se pueden usar poliisocianatos superiores, tales como triisocianatos, tal como trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato.

35 El agente de curado de poliisocianato (b) se puede utilizar junto con el polímero orgánico catiónico que contiene un grupo de hidrógeno activo (a) en una cantidad de al menos 1 por ciento en peso o al menos 15 por ciento en peso o al menos 25 por ciento en peso, en función del peso total de sólidos de (a) y (b). Asimismo, el agente de curado de poliisocianato se puede usar junto con el polímero orgánico catiónico que contiene un grupo de hidrógeno activo en
40 una cantidad inferior al 50 por ciento en peso o inferior al 40 por ciento en peso, en función del peso total de sólidos de (a) y (b). El agente de curado de poliisocianato puede estar presente en la composición de recubrimiento externo de polímero orgánico catiónicamente electrodepositada (o electrodepositable) en una cantidad que varía entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, incluidos los valores citados, tal como de 1 al 50 por ciento en peso o de 15 al 40 por ciento en peso, en función del peso total de sólidos de (a) y (b). De forma correspondiente, el polímero orgánico catiónico puede estar presente en una cantidad de al menos 50 por ciento en peso, o 60 por ciento en peso, en función del peso total de sólidos de (a) y (b). El polímero orgánico catiónico también puede estar presente en una cantidad inferior o igual a 99 por ciento en peso o inferior o igual a 85 por ciento en peso o inferior o igual a 75 por ciento en peso, en función del peso total de sólidos de (a) y (b). El polímero orgánico catiónico puede estar presente en cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, incluidos los valores citados, tal como de 50 al 99 por ciento en peso o de 60 al 85 por ciento en peso, en función del peso total de sólidos de (a) y (b).

45 Como se ha descrito anteriormente, el recubrimiento externo de polímero orgánico catiónicamente electrodepositado (o electrodepositable) normalmente se electrodeposita de un baño de electrodeposición acuosa. El baño de electrodeposición acuosa está normalmente en forma de una dispersión acuosa. Sin desear quedar ligados a teoría alguna, se cree que la dispersión acuosa es un sistema resinoso de dos fases transparentes, translúcido u opaco en el que la resina está en la fase dispersa y el agua está en (o forma) la fase continua. El tamaño promedio de partícula de la fase resinosa es generalmente inferior a 1,0 micrómetros o inferior a 0,5 micrómetros o inferior a 0,15 micrómetros.

60 El baño de electrodeposición acuosa se puede preparar, con algunas realizaciones, dispersando dos componentes separados en un medio acuoso. De acuerdo con algunas realizaciones, el baño de electrodeposición acuosa se puede preparar a partir de: (1) una alimentación de resina transparente, que incluye generalmente, el polímero orgánico catiónico (que puede denominarse el polímero filmógeno principal), el agente de curado y cualquier
65 componente adicional no pigmentable dispersable en agua; y (2) una pasta de pigmento, que generalmente incluye uno o más pigmentos, una resina de molienda dispersable en agua que puede ser igual o diferente del polímero

filmógeno principal, y, aditivos opcionales, tales como auxiliares humectantes o dispersantes. Los componentes del baño de electrodeposición (1) y (2) se dispersan normalmente en un medio acuoso que incluye agua y, opcionalmente, disolventes coalescentes. Como alternativa, el baño de electrodeposición acuosa puede prepararse a partir de un sistema de un componente, que contiene el polímero filmógeno principal, el agente de curado, la pasta de pigmento y cualquier aditivo opcional en un envase. El sistema de un componente se dispersa en un medio acuoso como se ha descrito anteriormente.

Como se ha descrito anteriormente, el baño de electrodeposición acuosa puede incluir uno o más disolventes coalescentes. Los ejemplos de disolventes coalescentes que pueden estar presentes incluyen, aunque sin limitaciones, hidrocarburos, alcoholes, ésteres, éteres y cetonas. Normalmente, los disolventes coalescentes pueden seleccionarse de alcoholes, polioles y/o cetonas. Los ejemplos más específicos de disolventes coalescentes incluyen, aunque sin limitaciones, isopropanol, butanol, 2-etilhexanol, isoforona, 2-metoxipentanona, etileno y propilenglicol, los éteres de monoetilo monobutilo y monohexilo de etilenglicol o propilenglicol, y combinaciones de los mismos. La cantidad de disolvente coalescente presente puede ser de 0,01 a 25 por ciento en peso o de 0,05 a 5 por ciento en peso, en función del peso total del medio acuoso.

Como se ha tratado anteriormente, una composición de pigmento y diversos aditivos, tales como tensioactivos, agentes humectantes y/o catalizadores, pueden incluirse opcionalmente en el baño o la dispersión de electrodeposición acuosa. La composición de pigmento puede incluir pigmentos, tal como, óxidos de hierro, cromato de estroncio, negro de carbono, polvo de carbón, dióxido de titanio, talco, sulfato de bario, así como pigmentos de color, tales como amarillo de cadmio, rojo de cadmio, amarillo de cromo y similares. La composición de pigmento puede incluir de manera alternativa o adicional uno o más metales seleccionados de esas clases y ejemplos como se ha descrito anteriormente en el presente documento con respecto a la capa catódica de sacrificio, tales como escamas de cinc. El contenido de pigmento del baño de electrodeposición acuosa se expresa normalmente como una relación entre el pigmento y la resina. De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, cuando hay pigmento presente, la relación entre pigmento y resina está normalmente dentro de intervalo de aproximadamente 0,02 a 1:1. Los otros aditivos mencionados anteriormente pueden estar presentes en el baño de electrodeposición acuosa en cantidades de 0,01 a 3 por ciento en peso, en función del peso de los sólidos de resina (es decir, el peso de los sólidos del polímero catiónico orgánico y el agente de curado).

El recubrimiento externo de polímero orgánico se puede electrodepositar encima o sobre la capa catódica de sacrificio eléctricamente conductora de acuerdo con métodos reconocidos en la técnica. Con algunas realizaciones, por ejemplo, el artículo reflectante tiene como capa externa una capa catódica de sacrificio conductora de electricidad, puede sumergirse al menos parcialmente en un baño de electrodeposición acuosa como se ha descrito anteriormente, desde el cual el recubrimiento externo de polímero orgánico se electrodeposita catiónicamente sobre él. La tensión aplicada para la electrodeposición puede ser, por ejemplo, desde 1 voltio hasta varios miles de voltios, pero es normalmente de 50 a 500 voltios. La densidad de corriente suele estar entre 0,5 amperios y 5 amperios por pie cuadrado, y generalmente disminuye durante la electrodeposición, lo que indica la formación de una película aislante.

Después de aplicar el recubrimiento externo de polímero orgánico por electrodeposición, normalmente se cura por exposición a temperaturas elevadas, tal como de 90 °C a 260 °C, durante al menos un período de tiempo suficiente, tal como de 1 minuto a 40 minutos.

Con algunas realizaciones, el recubrimiento externo de polímero orgánico puede electrodepositarse encima o sobre la capa catódica de sacrificio eléctricamente conductora de acuerdo con un método de recubrimiento por cortina de electrodeposición, que también puede denominarse en el presente documento como un proceso o método de recubrimiento por electrocortina. El proceso de recubrimiento por electrocortina normalmente implica, mover un primer material líquido eléctricamente conductor (por ejemplo, en forma de una cortina líquida) sobre una primera área de una superficie superior o primera de la capa catódica de sacrificio, y mover un segundo material líquido eléctricamente conductor (por ejemplo, en forma de cortina líquida) sobre una segunda área de la superficie superior/segunda de la capa catódica de sacrificio. Uno de los primeros y segundos materiales líquidos eléctricamente conductores incluye una composición de recubrimiento electrodepositable, tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento. El método de recubrimiento por electrocortina también implica, mantener el primer y segundo materiales líquidos conductores de electricidad separados entre sí, para proporcionar una tercera área de la primera superficie entre la primera y la segunda áreas, que sirve para establecer una ruta de la corriente (por ejemplo, una ruta de la corriente continua) a través del primer material líquido eléctricamente conductor, la tercera área de la superficie conductora y a través del segundo material líquido eléctricamente conductor. Una corriente eléctrica, tal como una corriente eléctrica sustancialmente continua, se mueve (o pasa) a través de la presente ruta, que da como resultado la electrodeposición del recubrimiento externo de polímero orgánico sobre el área (por ejemplo, la primera o segunda área) de la primera superficie de la capa catódica de sacrificio que se pone en contacto con la composición de recubrimiento electrodepositable.

Mientras que uno de los primeros y segundos materiales líquidos eléctricamente conductores incluye una composición de recubrimiento electrodepositable, el otro del primer y segundo materiales líquidos conductores de electricidad incluye un material líquido conductor de electricidad que normalmente no es una composición de

recubrimiento electrodepositable. Los ejemplos de materiales líquidos eléctricamente conductores que no son composiciones de recubrimiento electrodepositables incluyen, aunque sin limitaciones, líquidos con suficiente contenido de iones para ser conductores de electricidad, tal como agua industrial o del grifo, y/o permeado. Como es reconocido por los expertos, el permeado es un líquido conductor de electricidad obtenido del tratamiento por ultrafiltración de composiciones de recubrimiento electrodepositables.

El primer y segundo materiales líquidos conductores de electricidad pueden separarse entre sí mediante métodos adecuados. Con algunas realizaciones, el primer y el segundo materiales líquidos eléctricamente conductores se mantienen en una relación espaciada entre sí mediante una o más cuchillas a chorro de aire interpuestas entre ellos y dispuestas de manera que incidan una corriente de aire a presión en la tercera área de la superficie superior/segunda de la capa catódica de sacrificio.

Se pueden usar dos o más pares de primer y segundo materiales líquidos conductores de electricidad para aplicar/electrodepositar el recubrimiento externo de polímero orgánico sobre la capa catódica de sacrificio. Cada par de primer y segundo materiales líquidos conductores de electricidad tiene normalmente una o más cuchillas a chorro de aire interpuestas entre ellos, como se ha descrito anteriormente en el presente documento.

El proceso de recubrimiento por electrocortina mediante el cual se puede aplicar/electrodepositar el recubrimiento externo de polímero orgánico sobre la capa catódica de sacrificio se describe con más detalle en la solicitud de patente de Estados Unidos n. 12/911,189, presentada el 25 de octubre de 2010.

Para fines ilustrativos no limitantes, el proceso de recubrimiento por electrocortina se describirá con más detalle con referencia a las Figuras 5-9. Con referencia a las figuras 5 y 6, se representa una estación de recubrimiento 100, que se puede usar para aplicar el recubrimiento externo de polímero orgánico 32 sobre o encima de la superficie conductora de la electricidad 88 de la capa catódica de sacrificio 29. La estación de recubrimiento 100 incluye un transportador 102 para mover el artículo reflectante 2a, teniendo la capa catódica de sacrificio 29, en la dirección de la flecha 106 debajo de una disposición de recubrimiento de flujo eléctrico 108. La disposición del recubrimiento de flujo eléctrico 108 se coloca por encima del transportador 102. Después de pasar bajo la disposición de recubrimiento de flujo eléctrico 108, el artículo reflectante electrorecubierto 2a se envía luego a la estación de curado 110. El artículo reflectante 2 (por ejemplo, como se ha descrito anteriormente en el presente documento con referencia a la figura 1) se retira de la estación de curado 110 (no representado en las figuras 5 y 6).

El transportador 102 incluye una pluralidad de rodillos transportadores de plástico 112 que tienen extremos opuestos 114 y 116 montados en vigas horizontales 118 y 120, respectivamente y conectados a una disposición de engranajes reconocida en la técnica que funciona con un motor (no se muestra), para mover el artículo reflectante 2a en la dirección de la flecha 106. Las vigas horizontales 118 y 120 están soportadas sobre el suelo 122 (numeradas solo en la figura 5) mediante puntales verticales 124 y 126 (mostrados solo en la figura 5).

La disposición de recubrimiento de flujo eléctrico 108 incluye conductos de flujo de cortina 130 y 132 conectados a un terminal 134 de un rectificador de corriente continua, tal como el terminal negativo 134 del rectificador de corriente continua 136 (por ejemplo, un rectificador de CC de 500 voltios). La disposición de recubrimiento de flujo eléctrico 108 también incluye un conducto de flujo de cortina 138, que está conectado a un terminal opuesto 140 (por ejemplo, el terminal positivo 140 del rectificador 136). Véase la figura 7. Como alternativa, los conductos de flujo de cortina 130 y 132 se pueden conectar eléctricamente al terminal positivo 140 del rectificador 136, y el conducto de flujo de cortina 138 se puede conectar eléctricamente al terminal negativo 134 del rectificador 136.

Con algunas realizaciones, la composición de recubrimiento protector electrodepositable se mueve o pasa a través del conducto central (por ejemplo, el conducto 138) por razones que incluyen, aunque sin limitaciones, recolección eficiente y reutilización de la composición de recubrimiento electrodepositable como se describe con más detalle a continuación. Como alternativa, la composición de recubrimiento electrodepositable puede moverse o pasar a través de los conductos externos (por ejemplo, los conductos 130 y 132). Con la disposición eléctrica representada en la figura 7, una composición de recubrimiento electrodepositable catiónica se mueve o pasa a través del conducto 138. Con algunas realizaciones alternativas, los conductos de flujo de cortina 130 y 132 están conectados eléctricamente al terminal positivo 140 del rectificador 136 y el conducto de flujo de cortina 138 está conectado eléctricamente al terminal negativo 134 del rectificador 136, en cuyo caso una composición de recubrimiento de electrodeposición aniónica puede pasar a través del conducto 138, mientras que una o más composiciones sin recubrimiento conductoras de la electricidad pasan a través de los conductos 130 y 132.

Los conductos de flujo de cortina 130 y 138 pueden describirse juntos formando un primer par de conductos de flujo de cortina y los conductos de flujo de cortina 138 y 132 pueden describirse juntos formando un segundo par de conductos de flujo de cortina. El primer par (130 y 138) y el segundo par (138 y 132) de conductos de flujo de cortina sirven cada uno para electrodepositar el recubrimiento externo de polímero orgánico 32 sobre o encima de la capa catódica de sacrificio 29.

Un conducto 142 que proporciona una primera cuchilla a chorro y aire se coloca entre los conductos de flujo de cortina 130 y 138, y un conducto 144 para proporcionar una segunda cuchilla a chorro de aire se coloca entre los

conductos de flujo de cortina 132 y 138. La primera cuchilla a chorro de aire proporcionada por el conducto 142 mantiene los fluidos de los conductos de cortina de flujo 130 y 138 en la superficie conductora 88 separados y libres de contacto entre sí. La segunda cuchilla a chorro de aire proporcionada por el conducto 144 mantiene los fluidos de los conductos de cortina de flujo 132 y 138 en la superficie conductora 88 separados y libres de contacto entre sí.

5 Los conductos de flujo de cortina (por ejemplo, 130, 132 y 138) pueden estar en forma de tubos alargados con extremos cerrados, una cámara interna y una pluralidad de aberturas de tamaño apropiado, tales como aberturas alineadas (o una abertura alargada), que están en comunicación fluida con la cámara interna y posicionadas en oposición frente al transportador 102 y la superficie superior (por ejemplo, la superficie 88) del artículo reflectante 2a.
10 Los conductos de cuchilla a chorro de aire (por ejemplo, 144 y 142) pueden configurarse de manera similar a los conductos de flujo de cortina. Los conductos (por ejemplo, 130, 132, 138, 142 y 144) están normalmente alineados sustancialmente paralelos entre sí en relación con su eje longitudinal.

15 Los conductos de flujo de cortina pueden estar en comunicación fluida con depósitos comunes o separados, dependiendo, por ejemplo, de qué fluido pasa a través de cada conducto de flujo de cortina. Con algunas realizaciones y con referencia a la figura 8, los conductos 130 y 132 están conectados por los tubos 154 y 156, respectivamente, para suministrar tanque (o depósito) 158, que contiene un líquido conductor capaz de transportar una carga anódica desde el rectificador 136 (véase la figura 6). En lo sucesivo en el presente documento, el líquido capaz de transportar una carga anódica (por ejemplo, un líquido que contiene aniones) también puede denominarse
20 "un líquido aniónico". Como alternativa, los conductos 130 y 132 pueden conectarse cada uno a un tanque de suministro separado como se trata a continuación. El conducto 138 está conectado por un tubo 160 a un tanque de suministro 162, que contiene un líquido conductor capaz de transportar una carga catiónica (por ejemplo, una composición de recubrimiento de electrodeposición catiónica) desde el rectificador 136. A partir de ahora en el presente documento, el líquido capaz de transportar una carga catiónica (por ejemplo, un líquido que contiene catiónicos) también puede denominarse "líquido catiónico". Cada uno de los tubos 154, 156 y 160 tiene una válvula y/o bomba 164 para controlar el flujo del líquido en el conducto de flujo de cortina relacionado, para mantener una
25 cortina de flujo sustancialmente continua a partir de la misma.

30 Los conductos 142 y 144 están conectados por tubos 166 y 168, respectivamente, a un suministro de aire a presión 170 para proporcionar una cuchilla de aire o cortina a chorro de aire en la superficie conductora 88 de la capa catódica de sacrificio 29. Se proporciona una válvula de flujo y/o bomba 172 en (o en línea con) cada uno de los tubos 166 y 168 para proporcionar una cortina a chorro de aire de presión suficiente para mantener los líquidos eléctricamente conductores en la superficie conductora 88 separados y sustancialmente libres de contacto entre sí.

35 Con referencia a las figuras 7 y 9, se proporciona un primer circuito eléctrico desde el rectificador 136 al conducto 130 a través del cable 173A, a través de la cortina de flujo eléctrico 210 del conducto 130, a través de la superficie conductora 88 de la capa catódica de sacrificio 29 del artículo reflectante 2a, a través de la cortina de flujo eléctrico 214 del conducto 138 y a través del conducto 138 al rectificador 136 por medio del cable 175. Se proporciona un segundo circuito eléctrico desde el rectificador 136 al conducto 132 por medio del cable 173B, a través de la cortina
40 de flujo eléctrico 218 del conducto 132, a través de la superficie conductora 88 de la capa catódica de sacrificio 29 del artículo reflectante 2a, a través de la cortina de flujo eléctrico 214 del conducto 138, y a través del conducto 138 al rectificador 136 por medio del cable 175.

45 Con referencia a la figura 5, un primer tanque de polipropileno 190 que tiene un collar inclinado o abertura 192 se coloca debajo de los rodillos transportadores 112 del transportador 102. La abertura 192 del tanque 190 normalmente tiene una longitud que se extiende desde una posición aguas arriba del conducto 130 de la disposición de recubrimiento 108 a una posición que está normalmente aguas abajo del conducto 130 y aguas arriba del conducto de aire 142, y un ancho aproximadamente igual a la separación de las vigas horizontales 118 y 120 del transportador 102, para recoger fluido aniónico del conducto 130 que fluye de la superficie conductora 88. Un
50 segundo tanque de polipropileno 194 que tiene un collar inclinado o abertura 196 se coloca debajo de los rodillos transportadores 112 del transportador 102. La abertura 196 del tanque 194 normalmente tiene una longitud que se extiende desde una posición aguas abajo del conducto 132 de la disposición de recubrimiento 108 a una posición normalmente aguas arriba del conducto 132 y aguas abajo del conducto 144, y una anchura aproximadamente igual a la separación de las vigas horizontales 118 y 120 del transportador 102, para recoger fluido aniónico del conducto
55 132 que fluye de la superficie conductora 88. Un tercer tanque de polipropileno 198 que tiene un collar inclinado o abertura 200 se coloca debajo de los rodillos transportadores 112 del transportador 102 y entre los tanques 190 y 196. La abertura 200 del tercer tanque 198 tiene normalmente una longitud que se extiende desde el collar 192 del primer tanque 190 hasta el collar 196 del segundo tanque 194, y un ancho aproximadamente igual a la separación de las vigas horizontales 118 y 120 del transportador 102, para recoger fluido catiónico (por ejemplo, composición de recubrimiento de electrodeposición catiónica) del conducto 138 que fluye fuera de la superficie conductora 88 (por ejemplo, que no se adhiere a la superficie conductora 88 o no está electrodepositada). Con algunas realizaciones, la
60 abertura 200 del tercer tanque reside debajo de los conductos de cuchillas a chorro de aire 142 y 144, y el conducto de flujo de cortina 138. Normalmente, los tanques 190, 196 y 198 residen en un recipiente más grande, tal como un recipiente de polipropileno 202, para recoger fluidos que no están contenidos en los tanques 190, 194 y 198.

65 Para fines de ilustración adicional, y con referencia a las Figuras 5-9, el tanque 198 recoge una composición

catiónica de electrorecubrimiento, tales como la composición de electrorecubrimiento acrílico catiónico POWERCRON® 935 (disponible de PPG Industries, Inc., Pittsburgh, PA, EE. UU.), y los tanques 190 y 194 recogen cada uno un líquido de suficiente conductividad eléctrica (por ejemplo, 450 μ S), tal como agua corriente y/o permeado. El artículo reflectante 2a se coloca sobre rodillos transportadores 112 con la superficie conductora 88 orientada hacia la disposición de recubrimiento 108. El transportador 102 está alimentado para mover el artículo reflectante 2a en la dirección de la flecha 106 hacia la disposición de recubrimiento 108. Con referencia particular a las figuras 9A-9G, a medida que el borde delantero 208 del artículo reflectante 2a se mueve hacia el conducto 130, la válvula o bomba 164 del conducto 130 se activa para permitir que el fluido aniónico fluya a través de las aberturas (no mostradas) del conducto 130 para formar una cortina de flujo 210 de fluido aniónico (véase la figura 9A) que se mueve hacia el transportador 102 y la superficie conductora 88. A medida que el artículo reflectante 2a continúa moviéndose en la dirección de la flecha 106, hacia el conducto de aire 142, la válvula o bomba 172 del conducto de aire 142 se activa para permitir que una cortina a chorro de aire 212 se dirija hacia el transportador 102 y la superficie 88. A medida que el borde delantero 208 del artículo reflectante 2a se mueve debajo de la cortina a chorro de aire 212 (véase la figura 9B), la cortina a chorro de aire 212 mueve el fluido aniónico sobre la superficie conductora 88 en una dirección aguas arriba sobre la superficie conductora 88 de la capa catódica de sacrificio 29 del artículo reflectante 2a. El artículo reflectante 2a continúa moviéndose en la dirección de la flecha 106 y el borde delantero 208 del artículo reflectante 2a se mueve hacia el conducto 138, activando la válvula o bomba 164 del conducto 138 permitiendo así que el fluido catiónico pase desde las aberturas (no mostradas) del conducto 138 para formar una cortina 214 de fluido catiónico hacia el transportador 102 y la superficie 88. A medida que el artículo reflectante 2a se mueve bajo la cortina de flujo catiónico 214 desde el conducto 138 (véase la figura 9C), la cortina a chorro de aire 212 mueve el fluido aniónico sobre la superficie conductora 88 del artículo reflectante 2a en una dirección aguas arriba y el fluido catiónico en una dirección aguas abajo para que para mantener el fluido aniónico y el fluido catiónico en la superficie conductora 88 separados y libres de contacto (por ejemplo, contacto eléctrico) entre sí, proporcionando así un primer circuito eléctricamente conductor que da como resultado que la capa orgánica externa 32 sea electrodepositada desde el fluido catiónico sobre una porción de la superficie conductora 88 de la capa catódica de sacrificio 29 del artículo reflectante 2a.

El borde delantero 208 del artículo reflectante 2a continúa moviéndose en la dirección de la flecha 106 hacia el conducto de aire 144 a medida que la válvula o bomba 172 se abre o activa, permitiendo que una cuchilla a chorro de aire o cortina 216 se dirija hacia el transportador 102 y la superficie 88. Cuando el borde delantero 208 del artículo reflectante 2a se mueve bajo la cortina a chorro de aire 216, el fluido catiónico se mueve en una dirección aguas arriba (véase la figura 9D) sobre la superficie conductora 88. El movimiento continuo del artículo reflectante 2a mueve el borde delantero 208 hacia el conducto 132 a medida que la válvula o bomba 164 del conducto 132 se abre o activa, permitiendo que el fluido aniónico pase a través de las aberturas (no mostradas) del conducto 132 para proporcionar una cortina de flujo aniónico 218 (véase la figura 9E). La cuchilla a chorro de aire 216 mueve el fluido catiónico del conducto 138 sobre la superficie conductora 88 en una dirección aguas arriba y el fluido aniónico del conducto 132 en una dirección aguas abajo para mantener el fluido aniónico y el fluido catiónico en la superficie conductora 88 separados y libres de contacto entre ellos, proporcionando así un segundo circuito eléctricamente conductor que da como resultado que la capa orgánica externa 32 sea electrodepositada desde el fluido catiónico sobre una porción de la superficie conductora 88 de la capa catódica de sacrificio 29 del artículo reflectante 2a. Cuando el borde delantero 208 del artículo reflectante 2a se mueve a través de la cortina de flujo aniónico 218 del conducto 132, el borde posterior 220 del artículo reflectante 2a se mueve aguas abajo del conducto 130 cortando el primer circuito eléctrico (véase la figura 9E) y lejos del conducto de aire 142 (véase la figura 9F). La válvula o bomba 164 del conducto 130 y la válvula o bomba 172 del conducto 142 están cerradas o apagadas, respectivamente (véase la figura 8).

Cuando el borde posterior 220 del artículo reflectante 2a que tiene un recubrimiento externo de polímero orgánico 32 electrodepositado sobre el mismo pasa por el conducto 138, el segundo circuito eléctrico está en cortocircuito y la válvula o bomba 164 del conducto 138, la válvula o bomba 172 del conducto 144 y la válvula o bomba 164 del conducto 132 están cerradas o apagadas, respectivamente (véase la figura 9G). El artículo reflectante 2a se mueve sobre el transportador 102 a la estación de curado 110 (véase la figura 5). El artículo reflectante 2 (por ejemplo, como se representa en la figura 1) se retira luego de la estación de curado 110.

Las válvulas y/o bombas (por ejemplo, 164 y/o 172) se pueden activar (o desactivar) en cada caso mediante equipos y métodos de detección reconocidos en la técnica. Con algunas realizaciones alternativas, el fluido aniónico puede pasar a través del conducto 138 y el fluido catiónico puede pasar a través de los conductos 130 y 132.

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, el recubrimiento externo de polímero orgánico incluye aluminio, magnesio o un metal de transición, que pueden seleccionarse independientemente de esas clases y ejemplos de metales de transición descritos anteriormente en el presente documento con respecto a la capa catódica de sacrificio. El metal del recubrimiento externo de polímero orgánico se puede seleccionar de, por ejemplo, cinc, aluminio, cobre, magnesio y mezclas, aleaciones o combinaciones de dos o más de los mismos. El metal del recubrimiento externo de polímero orgánico puede ser un metal en partículas que tiene una o más formas o formas como se ha descrito anteriormente en el presente documento con respecto a la capa catódica de sacrificio, tal como una forma de escamas. El metal de transición del recubrimiento externo de polímero orgánico, de acuerdo con algunas realizaciones adicionales, se puede seleccionar de cinc, compuestos de cinc orgánico y combinaciones de

los mismos. El grupo o grupos orgánicos de los compuestos de organo-cinc pueden seleccionarse cada uno independientemente de uno o más grupos hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido. Con algunas realizaciones, el recubrimiento exterior de polímero orgánico incluye un metal, tal como escamas de cinc, en una cantidad de 10 a 80 por ciento en peso o de 25 a 60 por ciento en peso o de 30 a 55 por ciento en peso, en función del peso total de sólidos del recubrimiento externo de polímero orgánico.

La capa catódica de sacrificio (por ejemplo, 29 de la figura 1), con algunas realizaciones, puede incluir una matriz de polímero orgánico. De acuerdo con algunas realizaciones, la capa catódica de sacrificio incluye una matriz de polímero orgánico y está libre de una matriz inorgánica, tal como una matriz inorgánica formada a partir de al menos un organo-titanato. Además de incluir una matriz de polímero orgánico, la capa catódica de sacrificio también incluye el metal en forma de un metal en partículas. El metal en partículas es como se ha descrito anteriormente en el presente documento y puede seleccionarse de esas clases y ejemplos como se ha descrito anteriormente en el presente documento, tales como escamas de cinc.

La matriz de polímero orgánico de la capa catódica de sacrificio puede incluir uno o más polímeros orgánicos, tales como polímeros de poliéster, polímeros acrílicos, polímeros de policarbonato, polímeros epoxídicos, polímeros de poliéter, polímeros de poliuretano y combinaciones de dos o más de los mismos.

Cuando la capa catódica de sacrificio incluye metal en partículas y una matriz de polímero orgánico, el metal está presente en una cantidad de al menos el 20 por ciento en peso y menos del 100 por ciento en peso, tal como de 20 al 90 por ciento en peso o de 55 a 85 por ciento en peso o de 60 a 80 por ciento en peso, en función del peso total de sólidos de la composición a partir de la cual se forma la matriz de polímero orgánico. De forma correspondiente, el polímero orgánico puede estar presente en una cantidad mayor de 0 por ciento en peso y menor o igual a 80 por ciento en peso, tal como de 10 a 80 por ciento en peso o de 15 a 45 por ciento en peso o de 20 a 40 por ciento en peso, en función del peso total de sólidos de la composición a partir de la cual se forma la matriz de polímero orgánico.

La matriz de polímero orgánico de la capa catódica de sacrificio puede ser una matriz de polímero orgánico termoplástico, una matriz de polímero orgánico reticulado o una combinación de los mismos. Normalmente, la matriz de polímero orgánico de la capa catódica de sacrificio es una matriz de polímero orgánico reticulado. Cuando se incluye una matriz de polímero orgánico, la capa catódica de sacrificio puede incluir opcionalmente uno o más aditivos, tal como, aunque sin limitaciones, estabilizantes de luz ultravioleta, estabilizantes térmicos, agentes de control de flujo, colorantes, pigmentos, tales como pigmentos inorgánicos y/u orgánicos, agentes de refuerzo, tales como fibras inorgánicas y/u orgánicas, y combinaciones de las mismas. Dichos aditivos pueden estar presentes en la capa catódica de sacrificio (cuando incluye una matriz de polímero orgánico) en cantidades apropiadas reconocidas en la técnica, tal como de 0,1 al 60 por ciento en peso o de 0,5 al 10 por ciento en peso, en función del peso total de sólidos de la capa catódica de sacrificio externa.

Con algunas realizaciones de la presente invención, la matriz polimérica orgánica a partir de la cual se forma la capa catódica de sacrificio, opcionalmente puede incluir además uno o más eliminadores de la humedad. Los eliminadores de la humedad se pueden seleccionar de materiales reconocidos en la técnica, tal como, aunque sin limitaciones, materiales de aluminosilicato microporosos, silanos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de materiales de aluminosilicato microporoso incluyen, aunque sin limitaciones, ceolitas. Los ejemplos de silanos incluyen, aunque sin limitaciones, silanos con función oxirano, tales como glicidoxialquiltrialcoxisilanos. Un ejemplo de un silano con función oxirano es el gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano. El eliminador de humedad puede estar presente en la composición de recubrimiento orgánico a partir de la cual se forma la capa catódica de sacrificio en una cantidad adecuada, tal como menos o igual al 10 por ciento o menos o igual al 5 por ciento en peso, en función del peso total de la composición de recubrimiento inorgánica. Con algunas realizaciones, el eliminador de humedad incluye al menos un material de aluminosilicato microporoso, tal como una o más ceolitas y uno o más silanos con función oxirano, tal como gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, estando cada uno presente en una cantidad del 1 por ciento en peso, en función del peso total de la composición de recubrimiento orgánico.

Con algunas realizaciones, cuando la capa catódica de sacrificio incluye metal en partículas y una matriz de polímero orgánico, la capa catódica de sacrificio puede ser conductora de electricidad. Por "conductor de electricidad" se entiende que la capa catódica de sacrificio tiene una conductividad eléctrica al menos suficiente para permitir la electrodeposición de otra capa de recubrimiento directamente sobre ella/encima de ella. La capa catódica de sacrificio puede, por ejemplo, tener una resistividad eléctrica menor o igual a 5 megahohmios/cm², tal como de 0,5 a 5 megahohmios/cm², incluidos los valores indicados.

Aumentando la cantidad de metal en partículas presentes en la capa catódica de sacrificio, puede provocar que la capa catódica de sacrificio sea eléctricamente conductora. Con algunas realizaciones, el metal en partículas está presente en una cantidad de al menos 50 por ciento en peso, por ejemplo, de 50 a 90 por ciento en peso o de 55 a 90 por ciento en peso, en función del peso total de la capa catódica de sacrificio y la capa catódica de sacrificio es eléctricamente conductora.

De acuerdo con algunas realizaciones, cuando la capa catódica de sacrificio incluye metal en partículas y una matriz

de polímero orgánico, y la capa catódica de sacrificio es eléctricamente conductora, el recubrimiento externo de polímero orgánico y la capa catódica de sacrificio se unen entre sí, y el recubrimiento externo de polímero orgánico es un recubrimiento de polímero orgánico catiónicamente electrodepositado. El recubrimiento externo de polímero orgánico se puede electrodepositar catiónicamente sobre la capa catódica de sacrificio de acuerdo con los métodos descritos anteriormente en el presente documento, tal como por métodos de recubrimiento por electrocortina. El recubrimiento de polímero orgánico catiónicamente electrodepositado puede incluir uno o más polímeros como se ha descrito anteriormente en el presente documento, tal como un polímero acrílico.

De acuerdo con otras realizaciones, cuando la capa catódica de sacrificio incluye metal en partículas y una matriz de polímero orgánico: la matriz de polímero orgánico de la capa catódica de sacrificio está reticulada; la matriz de polímero orgánico se forma a partir de una composición que incluye un polímero, y en particular un polímero orgánico y un agente de reticulación aminoplástico (o agente de reticulación); y el recubrimiento externo de polímero orgánico se forma a partir de una composición de recubrimiento externo de polímero orgánico que incluye un polímero, y en particular un polímero orgánico, y un reticulante aminoplástico. De acuerdo con dichas realizaciones, el recubrimiento externo de polímero orgánico, además de estar libre de plomo, también está sustancialmente libre de magnesio, aluminio y un metal de transición, y en particular está libre de los metales de dicha capa catódica de sacrificio. Con algunas realizaciones, el recubrimiento externo de polímero orgánico, además de estar libre de plomo, también está sustancialmente libre de magnesio, aluminio y cualquier metal de transición del que se pueda seleccionar el metal de transición de la capa catódica de sacrificio.

El polímero de la matriz de polímero orgánico de la capa catódica de sacrificio y el polímero del recubrimiento externo de polímero orgánico pueden seleccionarse cada uno independientemente de esas clases y ejemplos de polímeros descritos anteriormente en el presente documento. Con algunas realizaciones, el polímero de la matriz de polímero orgánico de la capa catódica de sacrificio y el polímero del recubrimiento externo de polímero orgánico incluyen grupos funcionales, tales como grupos de hidrógeno activo que son reactivos y, en particular, son capaces de condensarse con el reticulador aminoplástico. Los ejemplos de grupos de hidrógeno activo incluyen, aunque sin limitaciones, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amina primaria, grupos amina secundaria y combinaciones de los mismos. Normalmente, el polímero de la matriz de polímero orgánico de la capa catódica de sacrificio y el polímero del recubrimiento externo de polímero orgánico tienen cada uno grupos funcionales seleccionados de grupos hidroxilo. El polímero de la matriz de polímero orgánico de la capa catódica de sacrificio y el polímero del recubrimiento externo de polímero orgánico, con algunas realizaciones, se seleccionan cada uno de polímeros de poliéster que tienen grupos hidroxilo.

El reticulante aminoplástico de, la composición a partir de la cual se forma la matriz de polímero orgánico de la capa de recubrimiento catódico de sacrificio, y la composición de recubrimiento externo de polímero orgánico a partir de la cual se forma el recubrimiento externo de polímero orgánico, en cada caso puede seleccionarse independientemente de reticulantes aminoplásticos reconocidos en la técnica. Los ejemplos de agentes de reticulación aminoplásticos adecuados incluyen, aunque sin limitaciones, aminoplásticos que contienen grupos metilol y/o metiloléter.

Los aminoplásticos se obtienen normalmente de la reacción del formaldehído con una amina o amida. Los ejemplos de aminas o amidas incluyen, aunque sin limitaciones, melamina, urea y/o benzoguanamina. También se pueden usar condensados con otras aminas o amidas, tal como, condensados de aldehído de glicolurilo, que dan un producto cristalino de alto punto de fusión que es útil en recubrimientos en polvo. Aunque normalmente se usa formaldehído para preparar agentes de reticulación aminoplásticos, se pueden usar otros aldehídos, tales como acetaldehído, crotonaldehído y/o benzaldehído.

Los agentes de reticulación aminoplásticos normalmente contienen grupos metilol. Al menos una porción de estos grupos metilol se eterifica normalmente con un alcohol para modificar la respuesta de curado. Con este fin se puede emplear cualquier alcohol monohídrico, ejemplos de los cuales incluyen, aunque sin limitaciones, metanol, etanol, butanol, isobutanol y/o hexanol. Con algunas realizaciones, los agentes de reticulación aminoplásticos se seleccionan de condensados de melamina-, urea- y/o benzoguanamina-formaldehído eterificados con un alcohol que contiene de uno a cuatro átomos de carbono.

Las composiciones de recubrimiento a partir de las cuales, se preparan la matriz polimérica orgánica de la capa catódica de sacrificio y el recubrimiento externo de polímero orgánico, normalmente incluyen uno o más catalizadores para acelerar el curado del agente de reticulación aminoplástico con los grupos reactivos del (los) polímero(s). Los catalizadores adecuados para el curado de aminoplástico incluyen, aunque sin limitaciones, ácidos tales como fosfatos ácidos y ácidos sulfónicos o ácidos sulfónicos sustituidos. Los ejemplos incluyen ácido dodecibencenosulfónico, ácido paratoluenosulfónico, fenil fosfato ácido, fosfato de ácido etilhexílico y similares. El catalizador está normalmente presente en una cantidad de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5,0 por ciento en peso, o de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 2,0 por ciento en peso, en función del peso total de los sólidos de resina en la composición de recubrimiento.

Las composiciones de recubrimiento que contienen agentes de reticulación aminoplásticos se curan (o reticulan) normalmente a temperaturas elevadas, tales como de 100 °C a 218 °C o de 138 °C a 178 °C, durante un período de tiempo apropiado, tal como de 1 minuto a 8 horas o de 15 a 45 minutos.

De acuerdo con realizaciones de la invención, el sustrato transparente (por ejemplo, 11 de la figura 1) del artículo reflectante puede incluir cualquier material deseado que tenga cualquier característica deseada. Por ejemplo, el sustrato transparente puede ser transparente a la luz visible. Por "transparente" con respecto al sustrato se entiende que tiene una transmisión de más de 0 % hasta 100 % en un intervalo de longitud de onda deseada, tal como la luz visible. Como alternativa, el sustrato transparente puede ser al menos parcialmente translúcido. Por "translúcido" con respecto al sustrato se entiende permitir la transmisión de radiación electromagnética (por ejemplo, luz visible) pero difundir o dispersar esta radiación. Los ejemplos de materiales adecuados de los que se puede seleccionar el sustrato transparente incluyen, aunque sin limitaciones, materiales poliméricos termoplásticos, termoendurecibles o elastoméricos, vidrios, cerámicas y metales o aleaciones metálicas, y combinaciones, compuestos, o mezclas de los mismos. Los ejemplos específicos de materiales adecuados incluyen, aunque sin limitaciones, sustratos de plástico (tales como polímeros acrílicos, tales como poliacrilatos; polialquilmecrilatos, tales como polimetilmetacrilatos, polietilmetacrilatos, polipropilmetacrilatos y similares; poliuretanos; policarbonatos; polialquiltetrefalatos, tales como polietilentereftalato (PET), polipropilentereftalatos, polibutilentereftalatos y similares; polímeros que contienen polisiloxano; o copolímeros de cualquier monómero para la preparación de estos o cualquier mezcla de los mismos); sustratos cerámicos; sustratos de vidrio; o mezclas o combinaciones de cualquiera de los anteriores.

Con algunas realizaciones, el sustrato transparente puede incluir vidrio de sosa-cal-silicato convencional, vidrio de borosilicato o vidrio emplomado. El vidrio puede ser vidrio transparente. Por el término "vidrio transparente" se entiende vidrio no tintado o no de color. Como alternativa, el vidrio puede ser vidrio tintado o vidrio de color de otra manera. El vidrio puede ser vidrio recocido o sometido a tratamiento térmico. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "tratado térmicamente" significa templado, doblado, termoendurecido o laminado. El vidrio puede ser de cualquier tipo, tal como vidrio flotado convencional, y puede ser de cualquier composición que tenga cualquier propiedad óptica, por ejemplo, cualquier valor de transmisión visible, transmisión ultravioleta, transmisión infrarroja y/o transmisión de energía solar total. El sustrato transparente se puede seleccionar de, por ejemplo, vidrio flotante transparente o puede ser vidrio tintado o coloreado. Aunque no es limitante a la invención, los ejemplos de vidrio adecuados para el sustrato transparente se describen en las patentes de Estados Unidos n.º 4,746,347; 4.792.536; 5.030.593; 5.030.594; 5.240.886; 5.385.872; y 5.393.593. La capa de tela 12 puede ser de cualquier dimensión deseada, por ejemplo, longitud, ancho, forma o espesor. En una realización de ejemplo, la primera capa 12 puede ser mayor de 0 hasta 10 mm de espesor, tal como de 1 mm a 10 mm de espesor, por ejemplo, de 1 mm a 5 mm de espesor, por ejemplo, menos de 4 mm de espesor, por ejemplo, de 3 mm a 3,5 mm de espesor, por ejemplo, 3,2 mm de espesor. De manera adicional, el sustrato transparente puede tener cualquier forma deseada, tal como una forma plana, curva, parabólica o similar. Asimismo, cuando la o las capas reflectantes primarias 23 residen en la segunda superficie principal 17 del artículo reflectante, el sustrato transparente puede incluir uno o más materiales que exhiben baja absorción de radiación electromagnética en la o las regiones de radiación electromagnética que se desea reflejar.

Con algunas realizaciones, el sustrato transparente puede tener una transmisión de luz visible alta a una longitud de onda de referencia de 550 nanómetros (nm) y un espesor de referencia de 3,2 mm. Por "transmisión de luz visible alta" se entiende una transmisión de luz visible a 550 nm mayor que o igual al 85 %, tal como mayor que o igual al 87 %, tal como mayor que o igual al 90 %, tal como mayor que o igual al 91 %, tal como mayor que o igual al 92 %, tal como mayor que o igual al 93 %, tal como mayor que o igual al 95 %, a 3,2 mm de espesor de referencia para el sustrato transparente. Los ejemplos más particulares de vidrio del que se puede seleccionar la capa transparente incluyen, aunque sin limitaciones, los desvelados en las patentes de Estados Unidos 5,030,593 y 5,030,594. Los ejemplos no limitativos de vidrio del que se puede seleccionar el sustrato transparente incluyen, aunque sin limitaciones, Starphire®, Solarphire®, Solarphire® PV, Solargreen®, Solextra®, GL-20®, GL-35™, Solarbronze®, CLEAR y Solargray®, todos disponibles en el mercado a través de PPG Industries Inc. de Pittsburgh, Pa.

La capa base (por ejemplo, 20 de la figura 1) del artículo reflectante puede proporcionar una interfaz más fuerte o más duradera entre el sustrato transparente (por ejemplo, 11) y el recubrimiento reflectante primario (por ejemplo, 23). La capa base puede incluir uno o más materiales elegidos de modo que la interfaz entre la capa base (por ejemplo, 20) y el recubrimiento reflectante primario (por ejemplo, 23) sea más mecánica, química y/o ambientalmente estable que una interfaz entre el sustrato transparente y la capa reflectora primaria. Asimismo, la capa base puede servir como barrera de difusión para el intercambio elemental entre el sustrato transparente y el recubrimiento reflectante primario, tal como la migración de sodio fuera del sustrato de vidrio hacia el (los) recubrimiento (s) superpuestos, o la migración de metal (por ejemplo, plata) desde el recubrimiento reflectante primario hacia o hacia el vidrio. Tales migraciones elementales pueden ocurrir como resultado de someter el artículo reflectante a temperaturas elevadas, como pueden ocurrir durante los procesos de flexión o refuerzo térmicos. Adicionalmente, o como alternativa, la capa base puede proporcionar una superficie más lisa o más plana sobre la cual depositar un recubrimiento superpuesto, tal como el recubrimiento reflectante primario (por ejemplo, 23).

Los ejemplos de materiales adecuados para la capa base (por ejemplo, 23) incluyen, aunque sin limitaciones, materiales inorgánicos, tales como, entre otros, dieléctricos transparentes de baja absorción, tales como óxidos metálicos, nitruros metálicos, oxinitruros metálicos y mezclas, aleaciones o combinaciones de dos o más de los mismos. Con algunas realizaciones, la capa base incluye al menos un óxido, nitruro u oxinitruro de un metal seleccionado de aluminio, titanio, circonio, cinc, estaño y mezclas, aleaciones o combinaciones de dos o más de los

mismos. Con algunas realizaciones adicionales, la capa base incluye al menos un óxido metálico seleccionado de alúmina, dióxido de titanio, circonia, óxido de cinc, estannato de cinc, óxido de estaño y mezclas, aleaciones o combinaciones de dos o más de los mismos. La capa base puede incluir una o más capas de dióxido de silicio y/o nitruro de silicio. Con algunas realizaciones, la capa base incluye dióxido de titanio. La capa base puede tener cualquier composición o espesor para proporcionar una funcionalidad suficiente al artículo (por ejemplo, propiedades mecánicas, químicas, pasivación planarización, adhesión de barrera de difusión, mejora de la durabilidad ambiental, mejora óptica). De acuerdo con algunas realizaciones, la capa base tiene un espesor en el intervalo de 0,1 nm a 5 nm, tal como de 0,1 nm a 3 nm, tal como de 0,5 nm a 3 nm, tal como de 1 nm a 3 nm, tal como de 0,5 nm a 2 nm, tal como de 1 nm a 2 nm, tal como de 1,5 nm a 2 nm, tal como 1,8 nm.

La capa base (por ejemplo, 20) puede, con algunas realizaciones, incluir al menos un óxido metálico seleccionado de alúmina, dióxido de titanio, circonia, óxido de cinc, estannato de cinc, óxido de estaño, o mezclas o combinaciones de los mismos, y tiene un espesor de 1 nm a 3 nm.

El recubrimiento reflectante primario (por ejemplo, 23) se forma sobre al menos una porción de la segunda superficie principal (por ejemplo, 17), tal como sobre al menos una porción de la capa base (por ejemplo, 20) si está presente. El recubrimiento reflectante primario incluye uno o más metales para reflejar una o más porciones del espectro electromagnético, tal como una o más porciones en el intervalo de radiación solar electromagnética. El recubrimiento reflectante primario incluye una o más películas o capas metálicas reflectantes de radiación. Los metales reflectantes se seleccionan de platino metálico, iridio, osmio, paladio, aluminio, oro, cobre, plata, mezclas de dos o más de los mismos, aleaciones de dos o más de los mismos o combinaciones de dos o más de los mismos.

El recubrimiento reflectante primario (por ejemplo, 23) puede, con algunas realizaciones, incluir una capa de plata metálica que tenga un espesor en el intervalo de 50 nm a 500 nm, tal como de 50 nm a 300 nm, tal como de 60 nm a 400 nm, tal como de 60 nm a 300 nm, tal como de 70 nm a 300 nm, tal como de 80 nm a 200 nm, tal como de 80 nm a 150 nm, tal como de 90 nm a 150 nm, tal como de 90 nm a 140 nm, tal como de 90 nm a 130 nm, tal como de 100 nm a 130 nm, tal como de 120 nm a 130 nm. Con algunas realizaciones adicionales, el recubrimiento reflectante primario incluye plata metálica y tiene un espesor de al menos 50 nm, tal como al menos 60 nm, tal como al menos 70 nm, tal como al menos 80 nm (por ejemplo, en el intervalo de 70 nm a 90 nm). El recubrimiento reflectante primario puede depositarse a un espesor tal que el artículo reflectante de la presente invención tenga cualquier nivel particular de reflectancia deseado en el intervalo deseado de radiación electromagnética a reflejar. El recubrimiento reflectante primario puede depositarse a un grosor suficiente de modo que el recubrimiento reflectante primario sea opaco en un intervalo de longitud de onda deseado, tal como la luz visible. El recubrimiento reflectante primario puede ser particularmente útil para reflejar la energía infrarroja visible y solar. De acuerdo con algunas realizaciones, el recubrimiento reflectante primario se deposita mediante un proceso de pulverización catódica convencional, como se describe con mayor detalle a continuación. En otras realizaciones no limitantes, el recubrimiento reflectante primario puede incluir un "reflector alto" que incluye una pluralidad de materiales alternos de alto y bajo índice de refracción.

El recubrimiento reflectante primario es opaco a la luz visible e incluye al menos una película metálica, en la que cada película metálica incluye independientemente un metal seleccionado de platino, iridio, osmio, paladio, aluminio, oro, cobre, plata o mezclas, aleaciones o combinaciones de los mismos. Cada película metálica, del recubrimiento reflectante primario, independientemente tiene un espesor en el intervalo de 50 nm a 200 nm. El recubrimiento reflectante primario, con algunas realizaciones, incluye dos o más películas metálicas reflectantes de radiación, tal como una primera película metálica que incluye plata y una segunda película metálica que incluye cobre, que pueden apoyarse entre sí o incluir una o más capas separadas interpuestas entre ellas.

El recubrimiento protector inorgánico (por ejemplo, 26) ayuda a proteger las capas subyacentes, tal como la capa reflectante primaria (por ejemplo, 23) del ataque mecánico y químico durante la fabricación, tránsito, manipulación, procesamiento y/o durante la vida útil del espejo en el campo. El recubrimiento protector inorgánico también ayuda a proteger las capas subyacentes de la entrada de agua líquida, vapor de agua y otros contaminantes ambientales, que puede tener una forma seleccionada de sólidos, líquidos y/o gases. El recubrimiento protector inorgánico puede ser una capa de recubrimiento de barrera de oxígeno que impide o reduce el paso de oxígeno ambiental a las capas subyacentes durante el procesamiento posterior, tal como durante el calentamiento o el mezclado.

El recubrimiento protector inorgánico puede fabricarse y/o incluir cualquier material o mezcla de materiales deseados, tal como, aunque sin limitaciones, uno o más materiales inorgánicos. De acuerdo con algunas realizaciones, el recubrimiento protector inorgánico (por ejemplo, 26) puede incluir una capa que tiene uno o más materiales de óxido metálico, tal como, aunque sin limitaciones, óxidos de aluminio, silicio, o mezclas de los mismos. Por ejemplo, el recubrimiento protector inorgánico puede ser una capa de recubrimiento única que incluye en el intervalo de 0 % en peso a 100 % en peso de alúmina y/o de 100 % a 0 % de sílice, tal como del 1 % en peso al 99 % en peso de alúmina y del 99 % en peso al 1 % en peso de sílice, tal como del 5 % en peso al 95 % en peso de alúmina y del 95 % en peso al 5 % en peso de sílice, tal como del 10 % en peso al 90 % en peso de alúmina y del 90 % en peso al 10 % en peso de sílice, tal como del 15 % en peso al 90 % en peso de alúmina y del 85 % en peso al 10 % en peso de sílice, tal como del 50 % en peso al 75 % en peso de alúmina y del 50 % en peso al 25 % en peso de sílice, tal como del 50 % en peso al 70 % en peso de alúmina y del 50 % en peso al 30 % en peso de sílice,

tal como del 35 % en peso al 100 % en peso de alúmina y del 65 % en peso al 0 % en peso de sílice, por ejemplo, del 70 % en peso al 90 % en peso de alúmina y del 30 % en peso al 10 % en peso de sílice, por ejemplo, del 75 % en peso al 85 % en peso de alúmina y del 25 % en peso al 15 % en peso de sílice, por ejemplo, el 88 % en peso de alúmina y el 12 % en peso de sílice, por ejemplo, del 65 % en peso al 75 % en peso de alúmina y del 35 % en peso al 25 % en peso de sílice, por ejemplo, el 70 % en peso de alúmina y el 30 % en peso de sílice, por ejemplo, del 60 % en peso a menos del 75 % en peso de alúmina y más del 25 % en peso hasta el 40 % en peso de sílice. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, el recubrimiento protector inorgánico incluye de 40 % a 15 % en peso de alúmina y de 60 % en peso a 85 % en peso de sílice, tal como de 85 % en peso. % de sílice y 15 % en peso de alúmina. Otros materiales, tal como aluminio, cromo, hafnio, itrio, níquel, boro, fósforo, titanio, zirconio y/u óxidos de los mismos, también pueden estar presentes, para fines que incluyen el ajuste del índice de refracción del recubrimiento protector inorgánico. Con algunas realizaciones, el índice de refracción del recubrimiento protector inorgánico puede estar en el intervalo de 1 a 3, tal como de 1 a 2, tal como de 1,4 a 2, tal como de 1,4 a 1,8.

De acuerdo con algunas realizaciones, el recubrimiento protector inorgánico (por ejemplo, 26) incluye una combinación de sílice y alúmina. El recubrimiento protector inorgánico puede pulverizarse por bombardeo iónico a partir de dos cátodos (por ejemplo, uno de silicio y uno de aluminio) o a partir de un único cátodo que contiene tanto silicio como aluminio. Este recubrimiento protector inorgánico de óxido de silicio/aluminio puede representarse mediante la siguiente fórmula, $\text{Si}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_{1,5+x/2}$, en el que x puede variar de mayor que 0 a menor que 1. Con otras realizaciones no limitantes, el recubrimiento protector inorgánico puede ser un recubrimiento de óxido de silicio/aluminio ($\text{Si}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_{(1,5+x/2)}$) que tiene un espesor en el intervalo de 5 nm a 5.000 nm, tal como de 5 nm a 1.000 nm, tal como de 10 nm a 100 nm, por ejemplo, de 10 nm a 50 nm, tal como de 10 nm a 40 nm, tal como de 20 nm a 30 nm, tal como de 25 nm. Adicionalmente, el recubrimiento protector 50 puede ser de cualquier espesor no uniforme. Por "espesor no uniforme" se entiende que el espesor del recubrimiento protector inorgánico puede variar sobre un área de unidad dada (por ejemplo, el recubrimiento protector inorgánico puede tener puntos o áreas altos y bajos).

En otras realizaciones no limitantes, el recubrimiento protector inorgánico (por ejemplo, 26) incluye un recubrimiento de óxido de silicio/aluminio o una mezcla de sílice y alúmina, tal como de 85 % de sílice y 15 % en peso de alúmina, y tiene un espesor en el intervalo de 10 nm a 500 nm, tal como de 20 nm a 300 nm, tal como de 50 nm a 300 nm, por ejemplo, de 50 nm a 200 nm, tal como de 50 nm a 150 nm, tal como de 50 nm a 120 nm, tal como de 75 nm a 120 nm, tal como 75 nm a 100 nm. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, el recubrimiento protector inorgánico puede tener un espesor de al menos 50 nm, tal como al menos 75 nm, tal como al menos 100 nm, tal como al menos 110 nm, tal como al menos 120 nm, tal como al menos 150 nm, tal como al menos 200 nm.

Con otras realizaciones no limitantes, el recubrimiento protector inorgánico (por ejemplo, 26) incluye sílice que tiene un espesor en el intervalo de 10 nm a 100 nm, tal como de 10 nm a 80 nm, tal como de 20 nm a 80 nm, tal como de 30 nm a 70 nm, tal como de 40 nm a 60 nm, tal como 50 nm. De acuerdo con realizaciones adicionales no limitantes, el recubrimiento protector inorgánico 50 incluye sílice que tiene un espesor en el intervalo de 10 nm a 500 nm, tal como de 10 nm a 400 nm, tal como de 20 nm a 300 nm, tal como de 50 nm a 200 nm, tal como de 75 nm a 150 nm, tal como de 75 nm a 120 nm.

De acuerdo con aún otras realizaciones no limitantes adicionales, el recubrimiento protector inorgánico (por ejemplo, 26) puede incluir una estructura multicapa, tal como una primera capa con al menos una segunda capa formada sobre la primera capa. Con algunas realizaciones, la primera capa puede incluir alúmina o una mezcla o aleación que incluye alúmina y sílice. Por ejemplo, la primera capa puede incluir una mezcla de sílice/alúmina que tiene más de 5 % en peso de alúmina, tal como más del 10 % en peso de alúmina, tal como más del 15 % en peso de alúmina, tal como más del 30 % en peso de alúmina, tal como más del 40 % en peso de alúmina, tal como del 50 % en peso al 70 % en peso de alúmina, tal como en el intervalo del 70 % en peso al 100 % en peso de alúmina y del 30 % en peso al 0 % en peso de sílice, tal como más del 90 % en peso de alúmina, tal como más del 95 % en peso de alúmina. De acuerdo con algunas realizaciones, la primera capa incluye toda o sustancialmente toda la alúmina. De acuerdo con otras realizaciones, la primera capa puede tener un espesor en el intervalo mayor que 0 Å a 1 micrómetro, tal como de 5 nm a 10 nm, tal como de 10 nm a 25 nm, tal como de 10 nm a 15 nm. La segunda capa puede incluir sílice o una mezcla o aleación que incluye sílice y alúmina. Por ejemplo, la segunda capa puede incluir una mezcla de sílice/alúmina que tiene más del 40 % en peso de sílice, tal como más del 50 % en peso de sílice, tal como más del 60 % en peso de sílice, tal como más del 70 % en peso de sílice, tal como más del 80 % en peso de sílice, tal como en el intervalo del 80 % en peso al 90 % en peso de sílice y del 10 % en peso al 20 % en peso de alúmina, por ejemplo, el 85 % en peso de sílice y el 15 % en peso de alúmina. Con otras realizaciones no limitantes, la segunda capa puede tener un espesor en el intervalo de mayor que 0 nm hasta 2 micrómetros, tal como de 5 nm a 500 nm, tal como de 5 nm a 200 nm, tal como de 10 nm a 100 nm, tal como de 30 nm a 50 nm, tal como de 35 nm a 40 nm. En realizaciones adicionales, la segunda capa puede tener un espesor en el intervalo de mayor que 0 Å a 1 micrómetro, tal como de 5 nm a 10 nm, tal como de 10 nm a 25 nm, tal como de 10 nm a 15 nm.

En realizaciones adicionales no limitantes, el recubrimiento protector inorgánico (por ejemplo, 26) puede ser una bicapa formada por una capa que contiene óxido de metal (por ejemplo, una primera capa que contiene sílice y/o alúmina) formada sobre otra capa que contiene óxido de metal (por ejemplo, una segunda capa que contiene sílice y/o alúmina). Las capas individuales del recubrimiento protector inorgánico multicapa puede ser de cualquier espesor deseado. Los ejemplos no limitantes de recubrimientos protectores inorgánicos adecuados se describen, por

ejemplo, en las patentes de Estados Unidos n.º 6,869,644 B2, 7,311,961 B2, 6,916,542 B2 y 6,962,759 B2, y las publicaciones de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2002/0172775 A1 y 2003/0228476 A1.

5 De acuerdo con algunas realizaciones, el recubrimiento protector inorgánico puede incluir un óxido, nitruro u oxinitruro de silicio y, opcionalmente, al menos otro elemento, tal como aluminio y mezclas, aleaciones o combinaciones de dos o más de los mismos. El recubrimiento protector inorgánico puede, con algunas realizaciones, incluir un material seleccionado de sílice, alúmina o una mezcla de sílice y alúmina. Con algunas realizaciones adicionales, el recubrimiento protector inorgánico puede tener un espesor de 75 nm a 120 nm.

10 El artículo reflectante de la presente invención puede incluir opcionalmente una o más películas o capas adicionales. Los ejemplos de películas o capas adicionales que pueden estar presentes incluyen, aunque sin limitaciones, una capa superior, un recubrimiento resistente a la corrosión o anticorrosión, una capa de imprimación, una estructura de encapsulación y/o un recubrimiento fotoactivo, cada uno de los cuales se describirá con más detalle en el presente documento. Cada una de estas películas o capas adicionales puede incluir una sola capa o múltiples películas o capas.

15 Con algunas realizaciones, el artículo reflectante de la presente invención incluye además una capa superior situada entre el recubrimiento reflectante primario y el recubrimiento protector inorgánico. La capa superior, con algunas realizaciones, puede incluir al menos una capa que incluye un material seleccionado de óxido de cinc, óxido de estaño o estannato de cinc. Con algunas realizaciones adicionales, la capa superior puede tener un espesor de 100 nm a 200 nm.

20 Con algunas realizaciones adicionales, el artículo reflectante de la presente invención incluye además un recubrimiento anticorrosión situado entre el recubrimiento reflectante primario y el recubrimiento protector inorgánico. El recubrimiento anticorrosión, con algunas realizaciones, puede incluir al menos un metal o una aleación de metal seleccionados de los miembros de los Grupos 2-16 de la Tabla Periódica de los Elementos (por ejemplo, una aleación de níquel). Con algunas realizaciones adicionales, el recubrimiento anticorrosión puede tener un espesor de 20 nm a 40 nm.

25 El artículo reflectante de la presente invención puede, con algunas realizaciones, incluir adicionalmente tanto un recubrimiento anticorrosión como una capa superior. Con referencia a la figura 3, el artículo reflectante 4 incluye un sustrato transparente 11 que tiene una primera superficie principal 14 y una segunda superficie principal 17. Se forma una capa base 20 y reside sobre al menos una porción de la segunda superficie principal 17 del sustrato transparente 11. Se forma un recubrimiento reflectante primario 23 y reside sobre al menos una porción de la capa base 20. Se forma un recubrimiento anticorrosión 35 y reside sobre al menos una porción del recubrimiento reflectante primario 23. El recubrimiento anticorrosión 35 puede, con algunas realizaciones, incluir una aleación de níquel y puede tener un espesor de 20 nm a 40 nm. Se forma una capa superior 38 y reside sobre al menos una porción del recubrimiento anticorrosión 35. La capa superior 38 incluye, con algunas realizaciones, al menos una capa que incluye un material seleccionado de óxido de cinc, óxido de estaño o estannato de cinc, y puede tener un espesor de 100 nm a 200 nm. Se forma un recubrimiento protector inorgánico 26 y reside sobre al menos una porción del recubrimiento superior 38. Se forma una capa catódica de sacrificio 29 y reside sobre al menos una porción de recubrimiento protector inorgánico 26. La capa catódica de sacrificio 29 incluye al menos uno de magnesio, aluminio y un metal de transición, y está libre de plomo. El metal de la capa catódica de sacrificio 29 es un metal en partículas. Se forma un recubrimiento externo de polímero orgánico 32 y reside sobre la capa catódica de sacrificio 29. El recubrimiento externo de polímero orgánico 32 está libre de plomo. El sustrato transparente 11, la capa base 20, el recubrimiento reflectante primario 23, el recubrimiento protector inorgánico 26, la capa catódica de sacrificio 29 y el recubrimiento externo de polímero orgánico 32 del artículo reflectante 4 son cada uno como se ha descrito anteriormente en el presente documento. El recubrimiento anticorrosión y la capa superior se describirán con más detalle a continuación.

30 El recubrimiento anticorrosión (por ejemplo, 35 de la figura 3) puede proporcionar diversos beneficios, tales como la inhibición de la corrosión y los beneficios de detección ultravioleta. Asimismo, el recubrimiento anticorrosión puede proporcionar cierta cantidad de reflexión de energía electromagnética, que puede permitir el uso de una capa reflectante primaria más delgada (por ejemplo, 23). El recubrimiento anticorrosión también puede proporcionar protección mecánica y/o química a las capas de recubrimiento subyacentes. El recubrimiento anticorrosión se puede proporcionar bajo, sobre o entre una o más capas de recubrimiento, por ejemplo, el (los) recubrimiento (s) reflectante (s) primario (por ejemplo, 23) o el recubrimiento superior (por ejemplo, 38) (descrito con más detalle a continuación). Como alternativa o además de esto, el recubrimiento anticorrosión se puede proporcionar bajo, sobre o entre una o más capas del recubrimiento protector inorgánico (por ejemplo, 26). Se cree que el recubrimiento anticorrosión aumenta la resistencia a la corrosión de los recubrimientos subyacentes, y/o mejora la luz visible reflectante del artículo reflectante (por ejemplo, 4), y/o bloquea o reduce el paso de la radiación UV.

35 Los ejemplos de materiales adecuados para el recubrimiento anticorrosión incluyen, aunque sin limitaciones, metales elementales y aleaciones de dos o más elementos metálicos que son miembros de los Grupos 2-16 de la Tabla Periódica de los Elementos, incluyendo, aunque sin limitaciones, níquel y aleaciones que contienen níquel, aleaciones ferrosas y aleaciones que contienen hierro, tales como aceros inoxidable, aluminio y aleaciones que

5 contienen aluminio, cobre y aleaciones que contienen cobre, cromo y aleaciones que contienen cromo, titanio y aleaciones que contienen titanio, latones, tal como latón naval (una aleación de Cu, Zn y Sn), latón al estaño (una aleación de Zn, Sn y Cu), y latón al aluminio (una aleación de Cu, Zn y Al), cobalto y aleaciones que contienen cobalto, tales como aleaciones de cobalto y cromo, cinc y aleaciones que contienen cinc, estaño y aleaciones que
 10 contienen estaño, circonio y aleaciones que contienen circonio, molibdeno y aleaciones que contienen molibdeno, tungsteno y aleaciones que contienen tungsteno, niobio y aleaciones que contienen niobio, indio y aleaciones que contienen indio, plomo y aleaciones que contienen plomo, y bismuto y aleaciones que contienen bismuto. Las realizaciones específicas no limitantes incluyen metales resistentes a la corrosión y aleaciones metálicas que incluyen, aunque sin limitaciones, níquel y aleaciones que contienen níquel, tal como níquel 200, aleaciones
 15 Inconel(r), tales como Inconel 600 e Inconel 625, aceros inoxidable, tales como acero inoxidable 304 y acero inoxidable 316, aleaciones Monel(r), tal como Monel 400, aleaciones Hastelloy(r), cobalto y aleaciones que contienen cobalto, tales como aleaciones Stellite(r), aleaciones Inco, tal como aleación Inco C-276 y aleación Inco 020, aleaciones Incoloy(r), tales como Incoloy 800 e Incoloy 825, cobre y aleaciones que contienen cobre, tales como latón, especialmente latón naval (aproximadamente 59 % de cobre, 40 % de cinc y 1 % de estaño) y latón al estaño (aproximadamente 69 % de cobre, 30 % de cinc, 1 % de estaño), silicio y aleaciones que contienen silicio, titanio y aleaciones que contienen titanio, y aluminio y aleaciones que contienen aluminio, tal como aluminio 6061.

20 Si están presentes, el o los recubrimientos anticorrosión pueden tener cualquier espesor deseado. En algunas realizaciones no limitantes, el o los recubrimientos anticorrosión pueden tener espesores en el intervalo de, aunque sin limitaciones, de 1 nm a 500 nm, tal como de 1 nm a 400 nm, tal como de 1 nm a 300 nm, tal como de 1 nm a 200 nm, tal como de 1 nm a 100 nm, tal como de 10 nm a 100 nm, tal como de 20 nm a 100 nm, tal como de 30 nm a 100 nm, tal como de 40 nm a 100 nm, tal como de 50 nm a 100 nm, tal como de 20 nm a 40 nm, tal como de 30 nm a 40 nm, tal como de 30 nm a 35 nm. En otras realizaciones no limitantes, el o los recubrimientos anticorrosión
 25 pueden tener un espesor de al menos 10 nm, tal como al menos 20 nm, tal como al menos 30 nm, tal como al menos 40 nm, tal como al menos 50 nm, tal como al menos 100 nm, tal como al menos 200 nm. Con algunas realizaciones, el o los recubrimientos anticorrosión incluyen Inconel y pueden tener un espesor en el intervalo de 10 nm a 100 nm, tal como de 10 nm a 80 nm, tal como de 15 nm a 50 nm, tal como de 20 nm a 40 nm, tal como de 30 nm a 40 nm, tal como de 30 nm a 35 nm.

30 Si bien no se representa en las figuras del dibujo, los artículos reflectantes de la presente invención pueden incluir opcionalmente además una o más capas de imprimación. La capa de imprimación opcional se puede formar por encima y/o debajo del o los recubrimientos anticorrosión (por ejemplo, 35), tal como lindando por encima y/o contiguos por debajo de cada recubrimiento anticorrosión. La capa de imprimación generalmente cumple una o
 35 ambas de las siguientes funciones: (a) una trampa química (o captador) para oxígeno u otras especies químicas (ya sean endógenas o exógenas al artículo reflectante) de manera que la especie química reaccione con la capa o capas de imprimación en lugar del recubrimiento reflectante primario (por ejemplo, 23); y/o (b) una barrera de difusión física para evitar que las especies químicas alcancen y afecten (no necesariamente por reacción química) al recubrimiento reflectante primario. Con algunas realizaciones, la o las capas de imprimación opcionales pueden incluir un metal o aleación de metal que tiene una fuerte afinidad por el oxígeno y/o el producto de reacción química
 40 del metal o aleación de metal con oxígeno. La o las capas de imprimación opcionales también pueden incluir materiales que constituyen (o establecen) una barrera de difusión para evitar la difusión de oxígeno molecular o atómico, vapor de agua u otras especies gaseosas reaccionan químicamente con el recubrimiento reflectante primario (por ejemplo, 23). Con algunas realizaciones adicionales, la capa de imprimación incluye titanio, óxido de titanio o una mezcla/combinación de los mismos. Con aún más realizaciones, la capa de imprimación puede tener un
 45 espesor en el intervalo de 0,1 a 10 nm, tal como de 0,5 a 5 nm, tal como de 0,5 a 4 nm, tal como de 0,5 a 2 nm, tal como de 1 nm a 2 nm.

50 La capa superior (por ejemplo, 38) está formada y reside sobre al menos una parte del recubrimiento reflectante primario (por ejemplo, 23). Con algunas realizaciones, la capa superior está formada y reside sobre al menos una porción de la capa anticorrosión (por ejemplo, 35). Con algunas realizaciones adicionales, la capa superior se forma y reside sobre al menos una porción de la capa de imprimación (no se muestra en los dibujos), que se interpone en consecuencia entre la capa superior y la capa anticorrosión.

55 La capa superior puede incluir una o más capas (por ejemplo, una o más capas dieléctricas), tal como uno o más óxidos metálicos, nitruros, oxinitruros, boruros, fluoruros o carburos. En algunas realizaciones, la capa superior puede ser una sola capa que incluye un óxido de cinc y de estaño, tal como estannato de cinc. En otras realizaciones, la capa superior puede incluir una estructura multipelícula, como se describe con más detalle a continuación. Debe entenderse, sin embargo, que la invención no se limita a recubrimientos de óxido. Con otras realizaciones, la capa superior incluye estannato de cinc. La capa superior puede tener un espesor de al menos 10
 60 nm, tal como al menos 20 nm, tal como al menos 50 nm, tal como al menos 75 nm, tal como al menos 100 nm, tal como al menos 150 nm, tal como al menos 200 nm. Con algunas realizaciones, la capa superior puede tener un espesor en el intervalo de 5 nm a 500 nm, tal como de 10 nm a 500 nm, tal como de 50 nm a 500 nm, por ejemplo, de 50 nm a 300 nm, tal como de 100 nm a 250 nm, tal como de 100 nm a 200 nm, tal como de 120 nm a 165 nm, tal como de 110 nm a 165 nm. Normalmente, cuanto más espesa sea la capa superior, más protección proporciona a
 65 las capas de recubrimiento subyacentes.

Como se ha tratado anteriormente en el presente documento, la capa superior (por ejemplo, 38) puede incluir una o más capas (por ejemplo, una o más capas dieléctricas), tal como uno o más óxidos metálicos, nitruros, oxinitruros, boruros, fluoruros o carburos. Con algunas realizaciones, la capa superior incluye una estructura de múltiples películas (o capas) (que no se muestra en los dibujos) que tiene una primera película (por ejemplo, una película de óxido de metal), una segunda película (por ejemplo, una película de óxido de aleación metálica o de mezcla de óxido) y, opcionalmente, una tercera película (por ejemplo, una película de óxido de metal). Cuando la tercera película está presente, la segunda película se interpone normalmente entre la primera película y la tercera película. Debe entenderse, sin embargo, que la invención no se limita a recubrimientos de óxido y que se pueden usar otros recubrimientos, tales como, entre otros, nitruros u oxinitruros. Con algunas realizaciones, la capa superior puede incluir óxido de cinc u óxido de cinc/estaño, tal como estannato de cinc, y puede tener un espesor en el intervalo de 1 nm a 500 nm, tal como de 5 nm a 500 nm, tal como de 10 nm a 500 nm, tal como de 50 nm a 500 nm, por ejemplo, de 50 nm a 300 nm, tal como de 100 nm a 250 nm, tal como de 100 nm a 200 nm, tal como de 120 nm a 165 nm.

Con algunas realizaciones, la primera película, de la capa superior de varias capas (o varias películas), puede ser una película que contiene cinc, tal como óxido de zinc. La película de óxido de cinc puede depositarse a partir de un cátodo de cinc que incluye otros materiales para mejorar las características de conductividad y pulverización por bombardeo iónico del cátodo. Por ejemplo, el cátodo de cinc puede incluir una cantidad pequeña (por ejemplo, el 10 % en peso o menos, tal como de 0 % a 5 % en peso) de un material conductor, tal como estaño, para mejorar las características de pulverización catódica del cátodo. En cuyo caso, la película de óxido de zinc resultante incluiría un pequeño porcentaje de óxido de estaño, por ejemplo, de 0 a 10 % en peso de óxido de estaño, por ejemplo, del 0 al 5 % en peso de óxido de estaño. Puede estar presente una capa de recubrimiento depositada desde un cátodo de cinc que tiene 10 % en peso o menos de estaño se refiere en el presente documento como una capa de "óxido de cinc", incluso una cantidad pequeña del estaño (por ejemplo, 10 % en peso). Se cree que la pequeña cantidad de estaño en el cátodo forma una pequeña cantidad de óxido de estaño en la película que contiene predominantemente óxido de cinc. Con algunas realizaciones, la primera película de óxido de cinc, de la capa superior de varias capas, incluye 90 % en peso de cinc y 10 % en peso de estaño y tiene un espesor en el intervalo de 1 nm a 200 nm, tal como de 1 nm a 150 nm, tal como de 1 nm a 100 nm, tal como de 1 nm a 50 nm, tal como de 1 nm a 25 nm, tal como de 1 nm a 20 nm, tal como de 1 nm a 10 nm, tal como de 2 nm a 8 nm, tal como de 3 nm a 8 nm, tal como de 4 nm a 7 nm, tal como de 5 nm a 7 nm, tal como 6 nm.

La segunda película, de la capa superior de varias capas, puede, con algunas realizaciones, ser una película de mezcla de aleación de óxido de cinc/estaño u óxido de cinc/estaño. El óxido de aleación de cinc/estaño puede ser el obtenido mediante deposición por pulverización catódica con magnetrón de un cátodo de cinc y estaño que puede comprender cinc y estaño en proporciones de 10 % en peso a 90 % en peso de cinc y de 90 % a 10 % en peso de estaño. Los óxidos de aleación metálica adecuados que pueden estar presentes en la segunda película incluyen, aunque sin limitaciones, estannato de zinc. Por la expresión "estannato de zinc" se entiende una composición de $Zn_xSn_{1-x}O_{2-x}$ (Fórmula 1) en la que "x" varía en el intervalo de mayor que 0 a menor que 1. Por ejemplo, "x" puede ser mayor que 0 y puede ser cualquier fracción o decimal mayor que 0 y menor que 1. Por ejemplo, cuando $x = 2/3$, la Fórmula 1 es $Zn_{2/3}Sn_{1/3}O_{4/3}$, que se describe más comúnmente como "Zn₂SnO₄". Una película que contiene estannato de zinc tiene una o más de las formas de la Fórmula 1 en una cantidad predominante en la película. Con algunas realizaciones, una segunda película de estannato de cinc puede tener un espesor en el intervalo de 1 nm a 200 nm, tal como de 1 nm a 150 nm, tal como de 1 nm a 100 nm, tal como de 1 nm a 50 nm, tal como de 1 nm a 25 nm, tal como de 1 nm a 20 nm, tal como de 5 nm a 15 nm, tal como de 6 nm a 14 nm, tal como de 8 nm a 14 nm, tal como de 10 nm a 14 nm, tal como de 11 nm a 13 nm, tal como 12 nm.

De acuerdo con algunas realizaciones, la tercera película opcional, de la capa superior de varias capas, puede ser una película que contiene cinc similar a la primera película (por ejemplo, una película de óxido de cinc). Con algunas realizaciones adicionales, la tercera película opcional de óxido de cinc tiene un espesor en el intervalo de 1 nm a 200 nm, tal como de 1 nm a 150 nm, tal como de 1 nm a 100 nm, tal como de 1 nm a 50 nm, tal como de 1 nm a 25 nm, tal como de 1 nm a 10 nm, tal como en el intervalo de 2 nm a 8 nm, tal como en el intervalo de 3 nm a 8 nm, tal como en el intervalo de 4 nm a 7 nm, tal como en el intervalo de 5 nm a 7 nm, tal como 6 nm.

El artículo reflectante de la presente invención puede incluir una estructura de encapsulación opcional. La estructura de encapsulación normalmente reside sobre al menos una porción del recubrimiento externo de polímero orgánico (por ejemplo, 32). Con referencia a la figura 2, el artículo reflectante 3, además del sustrato transparente 11 y las capas descritas con respecto al artículo reflectante 2 de la figura 1, incluye además una estructura de encapsulación 41, que se proporcióna sobre al menos una porción de recubrimiento externo de polímero orgánico 32. Como se representa en la figura 2, la estructura de encapsulación 41 también cubre al menos una porción de las porciones laterales expuestas de las capas de recubrimiento interpuestas entre el sustrato reflectante 11 y el recubrimiento externo de polímero orgánico 32, incluyendo recubrimiento externo de polímero orgánico 32. Además, la estructura de encapsulación 41 también puede cubrir al menos una porción de las porciones laterales expuestas del sustrato transparente 11, como se representa en la figura 2.

La estructura de encapsulación opcional (por ejemplo, 41) se puede formar sobre y/o alrededor de al menos una porción del sustrato transparente recubierto (por ejemplo, 11) como se ha descrito anteriormente. Con algunas realizaciones, la estructura de encapsulación está formada al menos en parte por (o incluye) un material de

encapsulación. Los materiales de encapsulación adecuados incluyen, por ejemplo, materiales poliméricos, materiales inorgánicos o compuestos, combinaciones, mezclas, mezclas y aleaciones de los mismos. Cuando una porción sustancial o todo el material de encapsulación incluye un material polimérico, el material de encapsulación se puede depositar por cualquier método convencional, tal como, aunque sin limitaciones, recubrimiento por cepillo, 5 recubrimiento con rodillo, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por cortina, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por centrifugado, recubrimiento de filo de cuchillo, impresión serigráfica, recubrimiento por inundación, electrorecubrimiento (también denominado electrodeposición) y recubrimiento en polvo. Los materiales de encapsulación poliméricos adecuados incluyen, aunque sin limitaciones, termoplásticos, termoendurecibles, elastómeros y elastómeros termoplásticos formados por polimerización por adición o polimerización por 10 condensación, con o sin reticulación y copolímeros, materiales compuestos, combinaciones, mezclas, mezclas y aleaciones de los mismos. Los agentes de encapsulación, incluidos materiales poliméricos, sin embargo, pueden incluir opcionalmente varios aditivos y cargas, que incluyen, aunque sin limitaciones, iniciadores, fotoiniciadores, plastificantes, estabilizantes, conservantes, biocidas, agentes de aplanamiento, agentes de flujo, antioxidantes, absorbentes de ultravioleta (UV), tensioactivos, colorantes, pigmentos y cargas inorgánicas u orgánicas.

Los ejemplos de materiales de encapsulación poliméricos incluyen, aunque sin limitaciones, poliácridatos, polialquidas, poliácridonitrilos, poliésteres, polifluorocarbonos, polivinilos, poliureas, polimelaminas y policarbonatos. Por ejemplo, la estructura de encapsulación (por ejemplo, 41) puede incluir recubrimientos a base de acrílico, recubrimientos a base de uretano, recubrimientos de fluoropolímero y/o clorofluoropolímero (por ejemplo, 20 polifluoroetileno, policlorotrifluoroetileno, etc.), recubrimientos a base de cloruro de polivinilideno, recubrimientos a base de alcohol etilvinílico, recubrimientos a base de poliácridonitrilo, polímeros olefínicos cíclicos o recubrimientos a base de copolímeros, recubrimientos de compuestos inorgánicos/orgánicos: matriz de polímero orgánico con una o más fases inorgánicas (por ejemplo, cerámicas como dióxido de silicio y óxido de aluminio) dispersas dentro de 25 manera uniforme o no uniforme, recubrimientos inorgánicos pulverizados con plasma: cerámicas (por ejemplo, dióxido de silicio, óxido de aluminio, nitruro de silicio, boruro de titanio, carburo de titanio, nitruro de boro, carburo de silicio) y metales/aleaciones metálicas (por ejemplo, aluminio, titanio, aleaciones a base de níquel como Inconel, aleaciones ferrosas, como acero inoxidable), recubrimientos a base de butadieno vulcanizado (por ejemplo, caucho sintético con reticulación de azufre), recubrimientos de polisiloxano curables por UV, laminados que comprenden 30 capas intermedias de polímeros (por ejemplo, capas intermedias de acetato de etilvinilo o cloruro de polivinilideno) y planchas laterales de vidrio. Con algunas realizaciones, el material polimérico está libre de metales pesados, tales como plomo.

Para los agentes de encapsulación que incluyen todos los materiales inorgánicos, los materiales adecuados incluyen, aunque sin limitaciones, metales, aleaciones metálicas o cerámicas y compuestos o combinaciones de los 35 mismos. Los ejemplos de procesos adecuados para depositar tales agentes de encapsulación inorgánicos incluyen la deposición física de vapor (por ejemplo, deposición por pulverización catódica, evaporación por haz de electrones, evaporación térmica, deposición por arco catódico, deposición por pulverización de plasma, deposición por aspersión de llama, deposición por pulverización pirolítica, deposición asistida por iones), deposición química de vapor (por ejemplo, CVD térmico, CVD asistida por plasma/potenciada por plasma), deposición de sol-gel, otros 40 procesos químicos en húmedo (por ejemplo, esmaltes cerámicos) y combinaciones de los mismos. Adicionalmente, la estructura de encapsulación (por ejemplo, 41) puede incluir materiales poliméricos e inorgánicos en combinación.

Los ejemplos más particulares de recubrimientos que son adecuados para la estructura de encapsulación (por ejemplo, 41) incluyen, aunque sin limitaciones, la familia de recubrimientos Corabond® (tal como el recubrimiento 45 Corabond® HC7707) disponible comercialmente en PPG Industries, Inc. de Pittsburgh, Pa., Ferro GAL-1875 "Etch" esmalte cerámico, recubrimiento Cosmichrome® (disponible comercialmente de Gold Touch, Inc.), recubrimiento del reverso del espejo Sureguard® (disponible comercialmente de Spraylat Corporation), recubrimientos de tinta EcoBrite® (disponible comercialmente de PPG Industries, Inc), recubrimientos PRC 4429 y PRC 4400 disponibles comercialmente de PRC DeSoto, y recubrimientos Spraylat Lacryl Series 700 u 800 (disponibles de Spraylat 50 Corporation).

Como alternativa, la estructura de encapsulación (por ejemplo, 41) puede ser metálica, tal como formada por una o más capas metálicas, tales como las descritas anteriormente con respecto al recubrimiento anticorrosión (por ejemplo, 35), con un material polimérico opcional formado sobre la capa o capas metálicas. Los ejemplos adicionales no limitantes de agentes de encapsulación no poliméricos/inorgánicos incluyen esmaltes cerámicos, recubrimientos cerámicos sol-gel, recubrimientos cerámicos o metálicos pulverizados con llama, recubrimientos cerámicos o metálicos pulverizados con plasma y recubrimientos cerámicos o metálicos pulverizados con arco catódico. Con algunas realizaciones, la estructura de encapsulación puede ser una estructura de múltiples capas, tal como un 60 recubrimiento de doble capa que tiene una capa base que contiene poco plomo o está libre de plomo y una capa superior que contiene poco plomo o está libre de plomo.

Con referencia a la figura 4, el artículo reflectante 5, además del sustrato transparente 11 y las capas descritas con respecto al artículo reflectante 4 de la figura 3, incluye además una estructura de encapsulación 41, que se proporciona sobre al menos una porción de recubrimiento externo de polímero orgánico 32. 65

Los artículos reflectantes de la presente invención pueden incluir opcionalmente además un recubrimiento fotoactivo,

tal como un recubrimiento fotocatalítico y/o fotohidrófilo. El recubrimiento fotoactivo se forma normalmente y reside sobre la primera superficie principal (por ejemplo, 14) del sustrato transparente (por ejemplo, 11). Con referencia a la figura 2, el artículo reflectante 3 incluye un recubrimiento fotoactivo 44 formado sobre la primera superficie principal 14 del sustrato transparente 11. Con referencia a la figura 4, el artículo reflectante 5 incluye un recubrimiento fotoactivo 44 formado sobre la primera superficie principal 14 del sustrato transparente 11. Un ejemplo no limitativo de un material adecuado para el recubrimiento fotoactivo es dióxido de titanio. El recubrimiento fotoactivo puede depositarse directamente sobre la primera superficie (por ejemplo, 14) o una capa de barrera, tal como una capa de barrera de difusión de iones de sodio (SIDB) (no mostrada en los dibujos) se puede proporcionarse entre la primera superficie 14 y el recubrimiento fotoactivo 44. Un ejemplo no limitativo de un material de capa SIDB adecuado es sílice o alúmina o combinaciones de los mismos. Como alternativa, el recubrimiento fotoactivo 44 se puede eliminar y solo se forma la capa SIDB sobre la primera superficie 14.

Los artículos reflectantes de la presente invención pueden incluir opcionalmente un recubrimiento reflectante secundario (no mostrado en los dibujos). El recubrimiento reflectante secundario puede formarse y residir sobre el recubrimiento reflectante primario. Con algunas realizaciones, el recubrimiento reflectante secundario se forma y se interpone entre el sustrato transparente (por ejemplo, 11) y el recubrimiento reflector primario (por ejemplo, 23). Normalmente, una o más capas de recubrimiento están interpuestas entre el recubrimiento reflectante secundario y el recubrimiento reflectante primario, tal como una capa adhesiva opcional (no se muestra en los dibujos).

El recubrimiento reflectante secundario opcional, si está presente, puede proporcionar una o más funciones en el artículo reflectante de la presente invención. Con algunas realizaciones, el recubrimiento reflectante secundario puede seleccionarse para mejorar la reflexión global de radiación electromagnética del artículo reflectante en un área o intervalo particular de radiación electromagnética. El recubrimiento reflectante secundario puede seleccionarse o diseñarse para mejorar la reflexión de la radiación electromagnética en una o más porciones del espectro electromagnético (por ejemplo, radiación visible, infrarrojo y/o ultravioleta). Con algunas realizaciones, el recubrimiento reflectante secundario se puede seleccionar para mejorar la reflexión de la radiación de onda corta, tal como menos de 600 nm, tal como menos de 550 nm, tal como en el intervalo de 400 nm a 550 nm. Como alternativa, el recubrimiento reflectante secundario se puede ajustar (o afinar o atenuar), tal como variando su espesor, para reflejar la radiación UV. El recubrimiento reflectante secundario puede incluir una o más capas de material reflectante, tal como una o más capas de materiales de óxido de metal. Con algunas realizaciones, el recubrimiento reflectante secundario incluye capas alternas de un material de índice de refracción relativamente alto y un material de índice de refracción relativamente bajo. Un material con índice de refracción "alto" es cualquier material que tiene un índice de refracción mayor que el del material con índice de refracción "bajo". Con algunas realizaciones, un material de índice de refracción bajo es un material que tiene un índice de refracción menor o igual a 1,75. Los ejemplos no limitantes de materiales de índice de refracción bajo incluyen sílice, alúmina, fluoruros (tales como fluoruro de magnesio y fluoruro de calcio) y aleaciones, mezclas o combinaciones de los mismos. Con algunas realizaciones, un material de índice de refracción alto tiene un índice de refracción mayor de 1,75. Los ejemplos no limitantes de tales materiales incluyen dióxido de titanio, circonia, estannato de cinc, nitruro de silicio, óxido de cinc, óxido de zinc dopado con estaño, óxido de niobio, óxido de tantalio y aleaciones, mezclas y combinaciones de los mismos. El recubrimiento reflectante secundario puede ser, por ejemplo, aunque sin limitaciones a la presente invención, un recubrimiento reflectante secundario multicapa que tiene una primera capa (por ejemplo, una primera capa dieléctrica) y una segunda capa (por ejemplo, una segunda capa dieléctrica). Con algunas realizaciones, la primera capa tiene un índice de refracción alto y la segunda capa tiene un índice de refracción bajo. Con algunas realizaciones, la primera capa incluye dióxido de titanio y la segunda capa incluye sílice. Con algunas realizaciones adicionales, la primera capa (por ejemplo, dióxido de titanio) tiene un espesor en el intervalo de 15 nm a 35 nm, tal como de 20 nm a 30 nm, tal como de 22 nm a 27 nm, tal como 25 nm. La segunda capa (por ejemplo, sílice) puede tener un espesor en el intervalo de 30 nm a 60 nm, tal como de 35 nm a 50 nm, tal como de 40 nm a 50 nm, tal como 42 nm. Debe entenderse que los materiales del recubrimiento reflectante secundario no están limitados a óxidos metálicos. Se puede usar cualquier material, tal como, aunque sin limitaciones, óxidos, nitruros, oxinitruros, fluoruros, etc.

Como se ha tratado anteriormente, se puede interponer una capa adhesiva opcional entre el recubrimiento reflectante primario y el recubrimiento reflectante secundario. La capa adhesiva (no mostrada en los dibujos) puede ser cualquier capa que mejore la adhesión entre los recubrimientos reflectantes secundarios y primarios, o mejore la durabilidad mecánica y/o química de los recubrimientos reflectantes secundarios y/o primarios. La capa adhesiva opcional puede incluir al menos un material seleccionado de dieléctricos, semiconductores, polímeros, orgánicos o capas de metal o aleaciones metálicas. Con algunas realizaciones, la capa adhesiva incluye al menos un material seleccionado de óxidos, nitruros u oxinitruros de cinc, estaño, titanio o combinaciones de los mismos, tales como, aunque sin limitaciones, óxido de cinc, dióxido de titanio o un óxido de cinc/estaño, tal como estannato de cinc. Por ejemplo, la capa adhesiva puede tener un espesor menor o igual a 5 nm (por ejemplo, de 0,1 nm a 5 nm), tal como menor o igual a 4 nm, tal como menor o igual a 3 nm, tal como menor o igual a 2 nm, tal como menor o igual a 1 nm.

Algunos o todos los recubrimientos descritos anteriormente para los artículos reflectantes de la presente invención, tal como, aunque sin limitaciones, la capa base (por ejemplo, 20), el recubrimiento reflectante primario (por ejemplo, 23), el recubrimiento protector inorgánico (por ejemplo, 26), el recubrimiento anticorrosión (por ejemplo, 35), la capa superior (por ejemplo, 38), el recubrimiento fotoactivo (por ejemplo, 44), el recubrimiento reflectante secundario, la

capa de imprimación y la capa adhesiva, pueden depositarse por cualquier método convencional, tales como, aunque sin limitaciones, métodos químicos en húmedo (por ejemplo, precipitación del recubrimiento de la solución, recubrimiento químico, química de sol-gel, etc.), métodos electroquímicos (por ejemplo, galvanoplastia/electrodeposición), deposición por pulverización catódica (por ejemplo, deposición de vapor por pulverización catódica con magnetrón (MSVD)), evaporación (por ejemplo, evaporación térmica o por haz de electrones), deposición química de vapor (CVD), pirólisis por pulverización, pulverización con llama o pulverización con plasma. Con algunas realizaciones, MSVD puede depositar algunos o todos los recubrimientos. Un experto habitual en la técnica entenderá los ejemplos de dispositivos y métodos de recubrimiento de MSVD y estos se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos n.º 4,379,040; 4.861.669; 4.898.789; 4.898.790; 4.900.633; 4.920.006; 4.938.857; 5.328.768; y 5.492.750. Por ejemplo, el recubrimiento reflectante primario (por ejemplo, 23) puede aplicarse mediante métodos químicos en húmedo (por ejemplo, deposición-precipitación "plata húmeda" de una solución de nitrato de plata), si se desea. Con algunas realizaciones, una o más capas del recubrimiento reflectante secundario opcional se pueden aplicar por métodos convencionales de CVD, por ejemplo en una cinta de vidrio flotante, mientras la cinta está en el baño de estaño. El recubrimiento reflectante primario (por ejemplo, 23) y una o más capas de la capa superior (por ejemplo, 38) se pueden aplicar mediante un proceso diferente, tal como MSVD. Como alternativa, todos los recubrimientos se pueden aplicar por el mismo proceso, tal como MSVD. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la aplicación de al menos algunos de los recubrimientos por pulverización catódica tiene ventajas sobre muchas otras técnicas. Por ejemplo, es posible depositar una amplia gama de materiales en una sola cámara de vacío. Asimismo, se espera que la deposición por pulverización catódica produzca capas que tengan mayor pureza química que los métodos convencionales de química húmeda. Adicionalmente, la pulverización catódica elimina el flujo de residuos líquidos producido a partir de métodos químicos húmedos y también permite que otros metales se depositen fácilmente. Por otra parte, la pulverización catódica permite que los óxidos inorgánicos se depositen y se usen para capas de adhesión, barreras químicas y protección mecánica.

Con algunas realizaciones de la presente invención, el artículo reflectante se prepara por métodos de química húmeda de acuerdo con métodos reconocidos en la técnica. Por ejemplo, la segunda superficie principal del sustrato, que puede ser vidrio, generalmente se trata con un sensibilizador, tal como un haluro de titanio (por ejemplo, cloruro de titanio). El recubrimiento reflectante primario se deposita o precipita sobre la segunda superficie principal tratada., por ejemplo, de una solución de nitrato de plata cuando el recubrimiento reflectante primario incluye plata. El recubrimiento reflectante primario puede incluir una o más capas adicionales opcionales, que se depositan o precipitan sobre la capa reflectante depositada/precipitada previamente, tal como una capa de cobre depositada/precipitada de una solución de sulfato de cobre sobre una capa de plata previamente depositada/precipitada. Se puede aplicar un promotor de adhesión o una capa promotora de la adhesión sobre la capa reflectante primaria antes de la aplicación de la capa catódica de sacrificio. El promotor de adhesión o la capa promotora de la adhesión puede incluir promotores de la adhesión reconocidos en la técnica, tal como uno o más silanos, que incluyen, aunque sin limitaciones, los silanos como se ha descrito anteriormente en el presente documento. La capa catódica de sacrificio y el recubrimiento externo de polímero orgánico se pueden aplicar secuencialmente de acuerdo con los métodos descritos anteriormente en el presente documento.

La invención proporciona artículos altamente reflectantes que son útiles en muchas aplicaciones, tales como, aunque sin limitaciones, los espejos solares. Los artículos reflectantes de la presente invención pueden tener una reflectancia Rg integrada ponderada hemisférica solar (WIRg) de al menos 50 %, tal como al menos un 60 %, tal como al menos un 70 %, tal como al menos el 80 %, tal como al menos un 90 %, tal como al menos un 91 %, tal como al menos un 92 %, tal como al menos un 93 %, tal como al menos un 94 %, tal como al menos un 95 %, tal como en el intervalo de 90 % a 96 %.

A continuación, la invención se describirá con respecto a ejemplos específicos que ilustran diversas estructuras, tales como estructuras de espejo, que incorporan diversos aspectos de la invención. Debe entenderse, sin embargo, que la invención no está limitada a estos Ejemplos específicos.

Ejemplos

La presente invención se describe más particularmente en los siguientes ejemplos, que pretenden ser solamente ilustrativos, ya que numerosas modificaciones y variaciones en los mismos serán evidentes para los expertos en la técnica. Debe entenderse, sin embargo, que la invención no se limita a los siguientes ejemplos. A menos que se especifique otra cosa, todas las partes y todos los porcentajes son en peso.

En los siguientes ejemplos y, a menos que se indique lo contrario, los sustratos de vidrio reflectantes se formaron por deposición por pulverización catódica con magnetrón al vacío de las siguientes capas sobre la segunda superficie principal de un sustrato de vidrio SOLARPHIRE® PV obtenido comercialmente de PPG Industries, Inc. Las siguientes capas se formaron secuencialmente en la segunda superficie principal: una capa base de dióxido de titanio que tiene un espesor de 2-5 nanómetros; un recubrimiento reflectante primario de plata que tiene un espesor de aproximadamente 100 nanómetros; un recubrimiento anticorrosión de aleación ICONEL 600 que tiene un espesor de aproximadamente 30 nanómetros; una capa de imprimación de dióxido de titanio que tiene un espesor de aproximadamente 1 a 2 nanómetros; una capa superior de estannato de cinc que tiene un espesor de

aproximadamente 140 nanómetros; y un recubrimiento protector inorgánico de sílice y alúmina (85 por ciento en peso de Si y 15 por ciento en peso de Al) que tiene un espesor de aproximadamente 75 nanómetros.

- 5 Se aplicaron además recubrimientos no pulverizados catódicamente sobre el recubrimiento protector inorgánico de los sustratos de vidrio reflectante, como se describe en los siguientes ejemplos. Antes de la aplicación de cualquier recubrimiento no pulverizado catódicamente sobre los sustratos de vidrio reflectante, se aplicó un promotor de adhesión al recubrimiento protector inorgánico. La composición promotora de la adhesión contenía silano SILQUEST A-1100, obtenido comercialmente de Momentive Performance Materials, Inc., en una cantidad del 5 por ciento en peso, en función del peso total de la composición promotora de la adhesión y una mezcla de isopropanol y agua en una cantidad combinada de 95 por ciento en peso, en función del peso total de la composición promotora de la adhesión. La composición promotora de la adhesión se aplicó mediante aplicación por pulverización al recubrimiento protector inorgánico del sustrato de vidrio reflectante, seguido de calentamiento a 150 °F (66 °C) durante 1 minuto, para eliminar el disolvente.
- 10
- 15 En los ejemplos siguientes, los sustratos de vidrio reflectante recubiertos se sometieron a pruebas CASS (niebla de cloruro de cobre) de acuerdo con la norma ASTM B368.

Ejemplo 1

- 20 Se preparó un artículo reflectante de acuerdo con la presente invención, en el que la capa catódica de sacrificio incluía una matriz de polímero orgánico. Se preparó una pasta de molienda para formar una composición de recubrimiento catódico de sacrificio usando los ingredientes y las cantidades resumidas en la siguiente Tabla A.

Tabla A

Ingrediente	Peso (gramos)
Resina de poliéster ⁽¹⁾	52,34
Epoxi fosfatizada ⁽²⁾	3,98
Melamina ⁽³⁾	62,28
Disolvente ⁽⁴⁾	185,68
Aditivo de flujo ⁽⁵⁾	2,35
Agente antisedimentación ⁽⁶⁾	20,09
Catalizador ⁽⁷⁾	1,12
Escama de cinc ⁽⁸⁾	381,54

(1) La resina de poliéster era POLYMAC HS 57-5776, de Momentive Specialty Chemicals, que tenía un peso de sólidos del 85 por ciento en peso, en función del peso total, un índice de hidroxilo de 178 (en función del peso de los sólidos), un peso equivalente de hidroxilo de 315 (en función del peso de los sólidos) y un índice de acidez de 10 (en función del peso de los sólidos).

(2) La epoxi fosfatizada se preparó de acuerdo con la patente de Estados Unidos N.º 5,071,904, Ejemplo 1, Parte B, Nota al pie 1.

(3) La melamina fue RESIMENE R-718, disponible comercialmente de INEOS Melamines Inc.

(4) El disolvente estaba compuesto por 34,2 por ciento en peso de SOLVESSO 100 (de Exxon Mobil Corporation), 30,8 por ciento en peso de CELLOSOLVE de butilo y 35,0 por ciento en peso de butanol, en cada caso en función del peso total del disolvente.

(5) El aditivo de flujo estaba compuesto por: Polímero DIAX 2770 (18,3 % en peso, disponible comercialmente en Baker Hughes); COATOSIL 7500 óxido de polialquileno metilsiloxano (27,7 % en peso, disponible comercialmente en Momentive Performance Materials, Inc.); y acrilato de polibutilo RK-5345 (54,0 % en peso, comercializado por E.I. du Pont de Nemours and Company), estando los porcentajes de peso en cada caso en función del peso total del aditivo de flujo.

(6) El agente antisedimentación estaba compuesto por 61,3 por ciento en peso de material de arcilla BENTONE SD-2 (disponible comercialmente en Elemintis Specialties, Inc.), 30,6 por ciento de sílice fundida AEROSIL 200 (disponible comercialmente de Evonik Industries) y 8,1 por ciento en peso de aditivo reológico BYK 410 (disponible comercialmente de BYK USA Inc.), estando el porcentaje de pesos de cada uno en función del peso total.

(7) El catalizador fue ácido p-toluenosulfónico neutralizado con amina NACURE 2530, disponible comercialmente de King Industries.

(8) La escama de cinc tenía la designación comercial Z45, que está disponible comercialmente en Purity Zinc Metals y con una relación entre la longitud y el espesor de 20:1.

- 25 Los ingredientes de la Tabla A se mezclaron usando una cuchilla Cowles durante al menos 30 minutos hasta que se alcanzó una calificación de Hegman de 6,5 (en una escala de 1 a 8). El disolvente (una mezcla de 1:1 en peso de SOLVESSO 100 y CELLOSOLVE butilo) se mezcló con la pasta de molienda para formar una composición de recubrimiento catódico de sacrificio que tiene una viscosidad adecuada para la aplicación por pulverización.

- 30 La composición de recubrimiento catódico de sacrificio se aplicó por pulverización, utilizando aire comprimido, sobre un sustrato de vidrio reflectante, y se dejó a temperatura ambiente para eliminar el solvente. El recubrimiento

catódico de sacrificio aplicado tenía un espesor de 1 mil (25 micrómetros).

Se preparó una composición de recubrimiento de poliéster melamina (sin plomo) para su uso como un recubrimiento externo de polímero orgánico a partir de una pasta de molienda como se resume en la siguiente Tabla B.

5

Tabla B

Ingrediente	Peso (gramos)
Resina de poliéster ⁽⁹⁾	104,79
Epoxi fosfatizada ⁽²⁾	7,29
Melamina ⁽³⁾	31,52
Disolvente ⁽⁴⁾	86,01
Aditivo de flujo ⁽⁵⁾	2,16
Catalizador ⁽⁷⁾	1,03
TiO ₂	99,59
(9) La resina de poliéster se obtuvo comercialmente de PPG Industries, Inc. bajo la designación HP 73-5480 SP3 y tenía un peso de sólidos del 65 por ciento en peso, en función del peso total, un índice de hidroxilo de 89,2 (en función del peso de los sólidos), un peso equivalente de hidroxilo de 628,9 (en función del peso de los sólidos) y un índice de acidez de 3,8 (en función del peso de los sólidos).	

Los ingredientes de la Tabla B se mezclaron usando una cuchilla Cowles durante al menos 30 minutos hasta que se alcanzó una calificación de Hegman de 6,5 (en una escala de 1 a 8). El disolvente (una mezcla 1:1 en peso de SOLVESSO 100 y CELLOSOLVE butilo) se mezcló con la pasta de molienda para formar una composición de recubrimiento externo de polímero orgánico que tiene una viscosidad adecuada para la aplicación por pulverización.

10

El recubrimiento externo de polímero orgánico libre de plomo preparado a partir de la pasta de molienda de la Tabla B se aplicó por pulverización, utilizando aire comprimido, sobre el recubrimiento catódico de sacrificio aplicado previamente. El recubrimiento catódico de sacrificio y el recubrimiento externo de polímero orgánico se curaron juntos a una temperatura de 300 °F (149 °C) durante 4,2 minutos en un horno de gas. El recubrimiento externo de polímero orgánico tenía un espesor de 1 mil (25 micrómetros). El sustrato de vidrio reflectante recubierto de acuerdo con la presente invención se cortó en muestras de ensayo, cada una con una anchura de 7,6 cm y una longitud de 10,2 cm.

15

20

Se preparó un control de acuerdo con el método descrito anteriormente, pero la primera composición de recubrimiento de melamina de poliéster se preparó usando la pasta de molienda de la Tabla A en ausencia de escamas de cinc. Las capas de recubrimiento de melamina de poliéster primera y segunda (Tabla B) tenían cada una un espesor de 1 mil (25 micrómetros). El control del sustrato de vidrio reflectante recubierto se cortó en muestras de ensayo, cada una con una anchura de 7,6 cm y una longitud de 10,2 cm.

25

Dos muestras de prueba de acuerdo con la presente invención (Ejemplo 1) y dos muestras de prueba de control (Control) se sometieron a pruebas CASS durante 120 horas. Las muestras de prueba se retiraron y los lados recubiertos se inspeccionaron visualmente para detectar corrosión en los bordes y corrosión en la parte frontal. La corrosión del borde se determinó midiendo la distancia de corrosión desde un borde cortado hacia el interior del lado recubierto de las muestras de prueba. Se evaluó la corrosión frontal con respecto a si se observaron manchas visualmente en el lado recubierto de las muestras de prueba. Los resultados de la prueba CASS se resumen en la siguiente Tabla 1.

30

35

Tabla 1

Muestra de prueba	Corrosión del borde	Corrosión frontal
Control	Fallido ^(a)	Manchas
Ejemplo 1	Apto ^(b)	No se observaron manchas.
(a) Fallido significa corrosión en los bordes de más de 1,5 mm.		
(b) Apto significa corrosión en los bordes inferior a 1,5 mm.		

Ejemplo 2

Se preparó un artículo reflectante de acuerdo con la presente invención, en el que la capa catódica de sacrificio incluía una matriz inorgánica formada a partir de organo-titanato.

40

Se aplicó un recubrimiento de composición de recubrimiento de organo-titanato obtenida comercialmente de PPG Industries, Inc. bajo el nombre comercial SPINCOAT ZRC por pulverización, utilizando aire comprimido, sobre un sustrato de vidrio reflectante y curado a 400 °F (204 °C) durante 30 minutos en un horno eléctrico. El recubrimiento catódico de sacrificio resultante tenía un espesor de 1 mil (25 micrómetros). La composición de recubrimiento de organo-titanato incluía escamas de cinc, con una relación longitud-espesor de 20:1, en una cantidad del 90 por ciento en peso, en función del peso total de sólidos de la composición de recubrimiento de organo-titanato.

45

Una composición de recubrimiento de poliéster melamina (sin plomo), descrita en el Ejemplo 1 con respecto a la Tabla B, se aplicó por pulverización, utilizando aire comprimido, sobre el recubrimiento catódico de sacrificio, para formar un recubrimiento externo de polímero orgánico, que se curó a 300 °F (149 °C) durante 4,2 minutos en un horno eléctrico.

5 Se preparó un control de acuerdo con la descripción proporcionada en el Ejemplo 1.

10 Dos muestras de prueba de acuerdo con la presente invención (Ejemplo 2) y dos muestras de prueba de control (Control) se sometieron a pruebas CASS durante 120 horas y se evaluaron de acuerdo con la descripción proporcionada en el Ejemplo 1. Los resultados de la prueba se resumen en la siguiente Tabla 2.

Tabla 2

Muestra de prueba	Corrosión del borde	Corrosión frontal
Control ^(c)	Fallido ^(a)	Manchas
Ejemplo 2	Apto ^(b)	No se observaron manchas.
(a) Fallido significa corrosión en los bordes de más de 1,5 mm. (b) Apto significa corrosión en os bordes inferior a 1,5 mm. (c) El control se preparó como se describe en el Ejemplo 1.		

Ejemplo 3

15 Se preparó un artículo reflectante de acuerdo con la presente invención, en el que la capa catódica de sacrificio incluía una matriz de polímero orgánico, como se describe en el Ejemplo 1, y el recubrimiento externo de polímero orgánico era un recubrimiento de polímero orgánico catiónicamente electrodepositado que incluía un polímero acrílico.

20 Se aplicó por pulverización una composición de recubrimiento catódico de sacrificio como se describe en el Ejemplo 1, utilizando aire comprimido, sobre un sustrato de vidrio reflectante y se sometió a 240 °F (116 °C) durante 2 minutos en un horno eléctrico. El recubrimiento catódico de sacrificio tenía un espesor de 1 mil (25 micrómetros). Se formó un recubrimiento de polímero orgánico catiónicamente electrodepositado sobre el recubrimiento catódico de sacrificio usando un proceso de recubrimiento por cortina de electrodeposición generalmente de acuerdo con la descripción proporcionada anteriormente en el presente documento con referencia a las Figuras 5-9. La composición de recubrimiento de electrodeposición acrílica catiónica POWERCRON 935, disponibles en el comercio en PPG Industries, Inc., se usó en el proceso de recubrimiento por cortina por electrodeposición y para formar el recubrimiento externo de polímero orgánico. El recubrimiento catódico de sacrificio y el recubrimiento externo de polímero orgánico catiónicamente electrodepositado se curaron 350 °F (177 °C) durante 30 minutos en un horno eléctrico. El recubrimiento externo de polímero orgánico catiónicamente electrodepositado tenía un espesor de 1 mil (25 micrómetros).

35 Dos muestras de prueba de acuerdo con la presente invención (Ejemplo 3) y dos muestras de prueba de control (Control) se sometieron a pruebas CASS durante 120 horas y se evaluaron de acuerdo con la descripción proporcionada en el Ejemplo 1. Los resultados de la prueba se resumen en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3

Muestra de prueba	Corrosión del borde	Corrosión frontal
Control ^(c)	Fallido ^(a)	Manchas
Ejemplo 3	Apto ^(b)	No se observaron manchas.
(a) Fallido significa corrosión en los bordes de más de 1,5 mm. (b) Apto significa corrosión en os bordes inferior a 1,5 mm. (c) El control se preparó como se describe en el Ejemplo 1.		

Ejemplo 4

40 Se preparó un artículo reflectante de acuerdo con la presente invención, en el que la capa catódica de sacrificio incluía una matriz inorgánica formada a partir de organo-titanato, como se describe en el Ejemplo 2, y el recubrimiento externo de polímero orgánico era un recubrimiento de polímero orgánico catiónicamente electrodepositado que incluía un polímero acrílico, como se describe en el Ejemplo 3. El recubrimiento catódico de sacrificio tenía un grosor de 1 mil (25 micrómetros) y el recubrimiento externo de polímero orgánico tenía un espesor de 1 mil (25 micrómetros).

50 Se preparó un control aplicando la composición de recubrimiento de electrodeposición acrílica catiónica POWERCRON 935 directamente al sustrato de vidrio reflectante, en ausencia de la capa catódica de sacrificio. La composición de recubrimiento de electrodeposición acrílica catiónica se aplicó usando el proceso de recubrimiento por cortina de electrodeposición como se describe en el Ejemplo 3. El recubrimiento acrílico electrodepositado tenía un espesor de 1 mil (25 micrómetros).

Dos muestras de prueba de acuerdo con la presente invención (Ejemplo 4) y dos muestras de prueba de control (Control) se sometieron a pruebas CASS durante 120 horas y se evaluaron de acuerdo con la descripción proporcionada en el Ejemplo 1. Los resultados de la prueba se resumen en la siguiente Tabla 4.

5

Tabla 4

Muestra de prueba	Corrosión del borde	Corrosión frontal
Control ^(d)	Fallido ^(a)	No se observaron manchas.
Ejemplo 4	Apto ^(b)	No se observaron manchas.

(a) Fallido significa corrosión en los bordes de más de 1,5 mm.
 (b) Apto significa corrosión en los bordes inferior a 1,5 mm.
 (d) Recubrimiento de electrodeposición acrílico catiónico POWERCRON 935 aplicado directamente al sustrato de vidrio reflectante.

Los resultados resumidos en los Ejemplos 1-4 demuestran que los artículos reflectantes de acuerdo con la presente invención que incluyen una capa catódica de sacrificio proporcionan una resistencia a la corrosión mejorada, en comparación con los artículos reflectantes comparativos que no contienen una capa catódica de sacrificio, según lo determinado por las pruebas CASS con respecto a la corrosión del borde y la corrosión frontal.

10

Ejemplo 5

Las siguientes muestras de prueba se prepararon con el fin de demostrar que la capa catódica de sacrificio, de los artículos reflectantes de la presente invención, actúa como una capa de sacrificio. La composición de organo-titanato que contiene escamas de cinc del Ejemplo 2 se formó sobre la mitad del recubrimiento protector inorgánico de un sustrato de vidrio reflectante de acuerdo con la descripción proporcionada en el Ejemplo 2, y tenía un espesor de 1 mil (25 micrómetros). No se aplicaron recubrimientos a la mitad no recubierta del sustrato de vidrio reflectante semirrecubierto. Las muestras de prueba de artículos reflectantes semirrecubiertos se designan en el presente documento como Ejemplo 5a. Usando un multímetro de registro de datos obtenido de Extech Instruments, se determinó que existía continuidad eléctrica entre (o a través) las mitades recubiertas y no recubiertas de las muestras de ensayo del Ejemplo 5a.

15

20

Algunas de las muestras de ensayo del Ejemplo 5a se grabaron completamente a lo largo de la unión (o costura) de las mitades recubiertas y no recubiertas de las mismas, hasta el sustrato de vidrio PV SOLARPHIRE® subyacente. Las muestras de prueba descritas se designan en el presente documento como Ejemplo 5b. Usando el multímetro de registro de datos obtenido de Extech Instruments, se determinó que no existía continuidad eléctrica a través del trazo de las muestras de prueba del Ejemplo 5b (es decir, entre las mitades recubiertas y no recubiertas de las muestras de prueba del Ejemplo 5b). Además, se determinó usando el multímetro de registro de datos, que la continuidad eléctrica existía por separado en cada uno de los lados recubiertos y no recubiertos de las muestras de prueba del Ejemplo 5b (es decir, a cada lado del trazo).

25

30

Las muestras de prueba del Ejemplo 5a y del Ejemplo 5b y una muestra de prueba de control se sometieron a 15 horas de prueba CASS, y los resultados se resumen en la siguiente Tabla 5.

35

Tabla 5

Muestra de prueba	Corrosión del borde	Corrosión frontal
Control ^(e)	Fallido ^(a)	Numerosas manchas observadas.
Ejemplo 5a	Sin corrosión en los bordes de las mitades recubiertas y no recubiertas.	No hay manchas en las mitades recubiertas y no recubiertas.
Ejemplo 5b	- Sin corrosión en los bordes de la mitad recubierta. - Ataque en el borde en la mitad no recubierta.	- Sin manchas en la mitad recubierta. - Numerosas manchas observadas en la mitad no recubierta.

(a) Fallido significa corrosión en los bordes de más de 1,5 mm.
 (e) Sustrato de vidrio reflectante solo, sin tratamiento de adhesión.

Los resultados resumidos en la Tabla 5 demuestran que la capa catódica de sacrificio de los artículos reflectantes de la presente invención, actúa como una capa catódica de sacrificio, como lo demuestra la capa catódica de sacrificio que proporciona una mejor resistencia a la corrosión cuando hay continuidad eléctrica entre las mitades recubiertas y no recubiertas de las muestras de prueba (Ejemplo 5a), en comparación con la ausencia de continuidad eléctrica entre las mitades recubiertas y no recubiertas de las muestras de prueba (Ejemplo 5b).

40

Los expertos en la técnica apreciarán fácilmente que se pueden realizar modificaciones de la invención sin apartarse de los conceptos desvelados en la descripción anterior. Por consiguiente, las realizaciones particulares descritas en detalle en el presente documento son solamente ilustrativas y no limitan el alcance de la invención, que se ha de proporcionar con toda la amplitud de las reivindicaciones adjuntas.

45

REIVINDICACIONES

1. Un artículo reflectante (2) que comprende:

5 un sustrato transparente (11) que tiene una primera superficie principal (14) y una segunda superficie principal (17);
 un recubrimiento reflectante primario (23) formado sobre al menos una porción de dicha segunda superficie principal (17), que es opaco a la luz visible y que comprende al menos una película metálica, comprendiendo cada película metálica independientemente un metal seleccionado de platino, iridio, osmio, paladio, aluminio, oro, cobre, plata y
 10 mezclas, aleaciones o combinaciones de los mismos;
 una capa catódica de sacrificio (29) formada sobre al menos una porción de dicho recubrimiento reflectante primario (23), comprendiendo dicha capa catódica de sacrificio (29) al menos un metal en partículas seleccionado de aluminio, magnesio y un metal de transición, y sin plomo y que además comprende:

15 - una matriz inorgánica formada por al menos un organo-titanato y que comprende el metal en partículas en una cantidad del 50 a menos del 100 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos de la composición a partir de la cual se forma la matriz inorgánica, o
 - una matriz de polímero orgánico que comprende el metal en partículas en una cantidad del 20 a menos del
 20 100 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos de la composición a partir de la cual se forma la matriz de polímero orgánico; y

un recubrimiento externo de polímero orgánico (32) formado sobre dicha capa catódica de sacrificio (29), estando dicho recubrimiento externo de polímero orgánico (32) libre de plomo.

25 2. El artículo reflectante de la reivindicación 1, que adicionalmente comprende, una capa base (20) formada sobre al menos una porción de dicha segunda superficie principal (17), y un recubrimiento protector inorgánico (26) formado sobre al menos una porción de dicho recubrimiento reflectante primario (23),

30 en donde dicho recubrimiento reflectante primario (23) está formado sobre al menos una porción de dicho recubrimiento base (20), y dicha capa catódica de sacrificio (29) está formada sobre al menos una porción de dicho recubrimiento protector inorgánico (26), que, preferentemente, comprende además una capa superior (38) situada entre el recubrimiento reflectante primario (23) y el recubrimiento protector inorgánico (26), comprendiendo dicha capa superior (38) al
 35 menos una capa que comprende un material seleccionado de óxido de cinc, óxido de estaño o estannato de cinc, en el que dicha capa superior (38) tiene, preferentemente, un espesor de 100 nm a 200 nm;
 un recubrimiento anticorrosión (35) situado entre el recubrimiento reflectante primario (23) y el recubrimiento protector inorgánico (26), comprendiendo dicho recubrimiento anticorrosión (35) al menos un metal o una aleación metálica seleccionados de los miembros de los Grupos 2-16 de la tabla periódica de los elementos, en donde dicho
 40 recubrimiento anticorrosión (35) tiene, preferentemente, un espesor de 20 nm a 40 nm.

3. El artículo reflectante de la reivindicación 1, en el que dicho metal de dicha capa catódica de sacrificio (29) se selecciona de cinc, aluminio, cobre, magnesio y mezclas, aleaciones o combinaciones de dos o más de los mismos.

45 4. El artículo reflectante de la reivindicación 1, en el que dicho metal en partículas tiene forma de escamas.

5. El artículo reflectante de la reivindicación 1, en el que dicha capa catódica de sacrificio (29) está sustancialmente libre de la matriz de polímero orgánico.

50 6. El artículo reflectante de la reivindicación 5, en el que dicha capa catódica de sacrificio (29) y dicho recubrimiento externo de polímero orgánico (32) lindan una con otra, dicha capa catódica de sacrificio (29) es eléctricamente conductora y dicho recubrimiento externo de polímero orgánico (32) es un recubrimiento externo de polímero orgánico catiónicamente electrodepositado.

55 7. El artículo reflectante de la reivindicación 1, en el que dicha capa catódica de sacrificio (29) comprende la matriz de polímero orgánico y es eléctricamente conductora, en donde dicha capa catódica de sacrificio (29) y dicho recubrimiento externo de polímero orgánico (32) lindan una con otra y dicho recubrimiento externo de polímero orgánico (32) es un recubrimiento de polímero orgánico catiónicamente electrodepositado.

60 8. El artículo reflectante de la reivindicación 1, en el que,
 dicha matriz de polímero orgánico está reticulada,
 dicha matriz de polímero orgánico está formada a partir de una composición que comprende un polímero y un reticulante aminoplástico, y dicho recubrimiento externo de polímero orgánico (32) está formado a partir de una
 65 composición de recubrimiento externo de polímero orgánico que comprende un polímero y un reticulante aminoplástico,
 en donde dicho recubrimiento externo de polímero orgánico (32) está sustancialmente libre de dicho metal en

partículas de dicha capa catódica de sacrificio (29).

5 9. El artículo reflectante de la reivindicación 1, en el que dicha capa catódica de sacrificio (29) comprende una matriz de polímero híbrido orgánico-inorgánico que se forma haciendo reaccionar el organo-titanato con un polímero orgánico polifuncional a temperatura elevada.

10 10. El artículo reflectante de la reivindicación 2, en el que la capa base (20) comprende al menos un óxido, un nitruro o un oxinitruro de un metal seleccionado de aluminio, titanio, circonio, cinc, estaño y mezclas, aleaciones o combinaciones de los mismos, en el que la capa base (20) comprende preferentemente al menos un óxido metálico seleccionado de alúmina, dióxido de titanio, circonia, óxido de cinc, estannato de cinc, óxido de estaño, y mezclas, o combinaciones de los mismos, y tiene un espesor de 1 nm a 3 nm.

15 11. El artículo reflectante de la reivindicación 1, en el que cada película metálica del recubrimiento reflectante primario (23) tiene independientemente un espesor en el intervalo de 50 nm a 200 nm.

20 12. El artículo reflectante de la reivindicación 2, en el que el recubrimiento protector inorgánico (26) comprende un óxido, un nitruro o un oxinitruro de silicio, o mezclas, o combinaciones de los mismos, en donde el recubrimiento protector inorgánico (26) comprende, preferentemente, un material seleccionado de sílice, alúmina, o una mezcla de sílice y alúmina, y tiene un espesor de 75 nm a 120 nm.

25 13. El artículo reflectante de la reivindicación 1 que comprende,
 un sustrato transparente (11) que tiene una primera superficie principal (14) y una segunda superficie principal (17);
 una capa base (20) formada sobre al menos una porción de la segunda superficie principal (17); el recubrimiento
 reflectante primario (23) formado sobre al menos una porción de la capa base (20);
 un recubrimiento anticorrosión (35) formado sobre al menos una porción del recubrimiento reflectante primario (23),
 comprendiendo dicho recubrimiento anticorrosivo (35) una aleación de níquel;
 una capa superior (38) formada sobre al menos una porción del recubrimiento anticorrosión (35), comprendiendo
 dicha capa superior (38) al menos una capa que comprende un material seleccionado de óxido de cinc, óxido de
 estaño o estannato de cinc;
 un recubrimiento protector inorgánico (26) formado sobre al menos una porción de dicho recubrimiento superior (38);
 y
 la capa catódica de sacrificio (29) formada sobre al menos una porción de dicho recubrimiento protector inorgánico
 (26).

35 14. El artículo reflectante de la reivindicación 2, en el que dicho recubrimiento anticorrosión (35) tiene un espesor de 20 nm a 40 nm, y dicho recubrimiento superior (38) tiene un espesor de 100 nm a 200 nm.

40 15. El artículo reflectante de la reivindicación 1, que comprende además un recubrimiento fotoactivo formado sobre al menos una porción de dicha primera superficie principal.

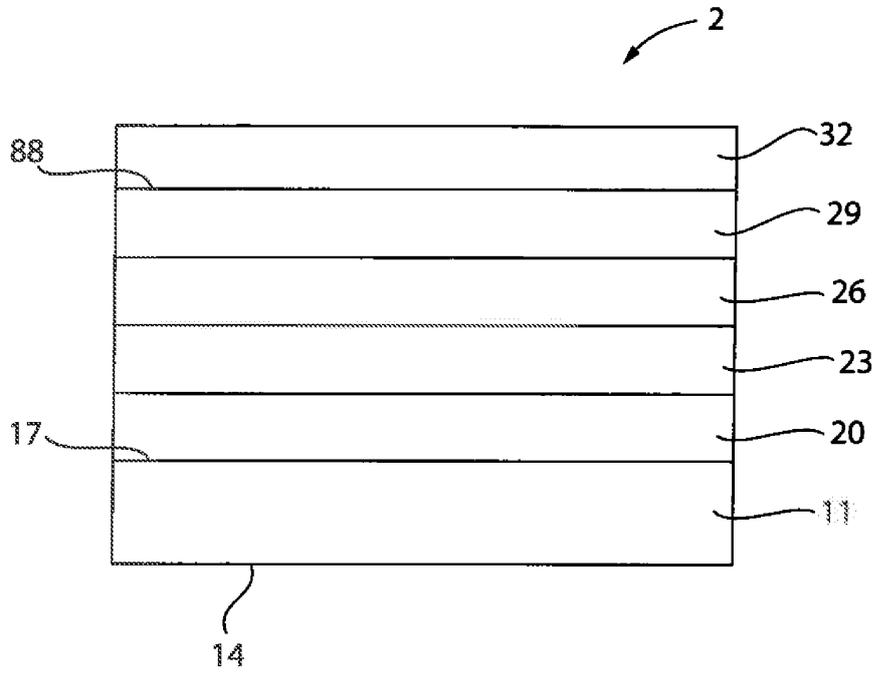


FIG. 1

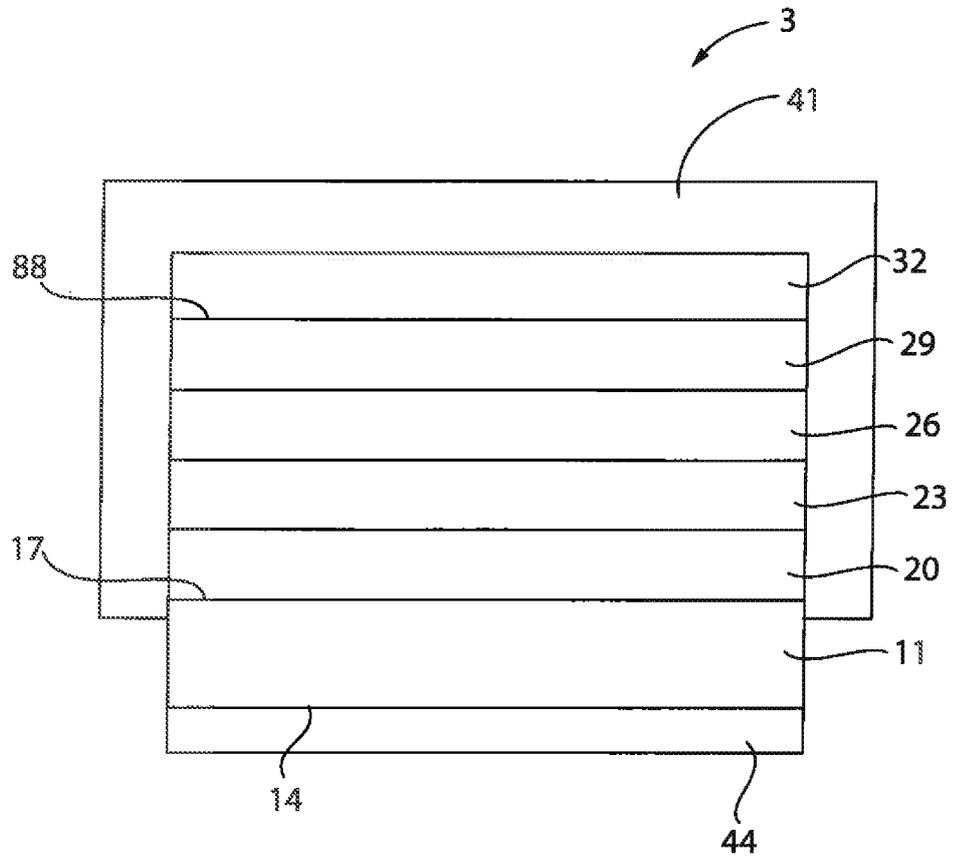


FIG. 2

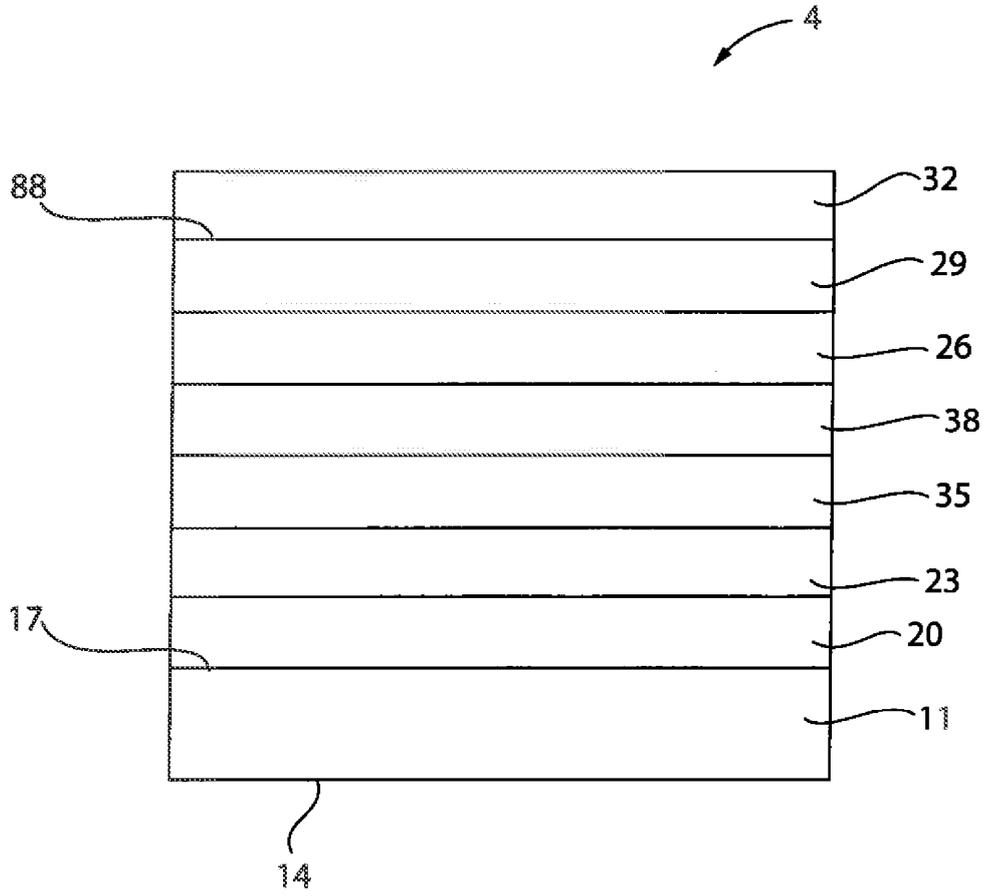


FIG. 3

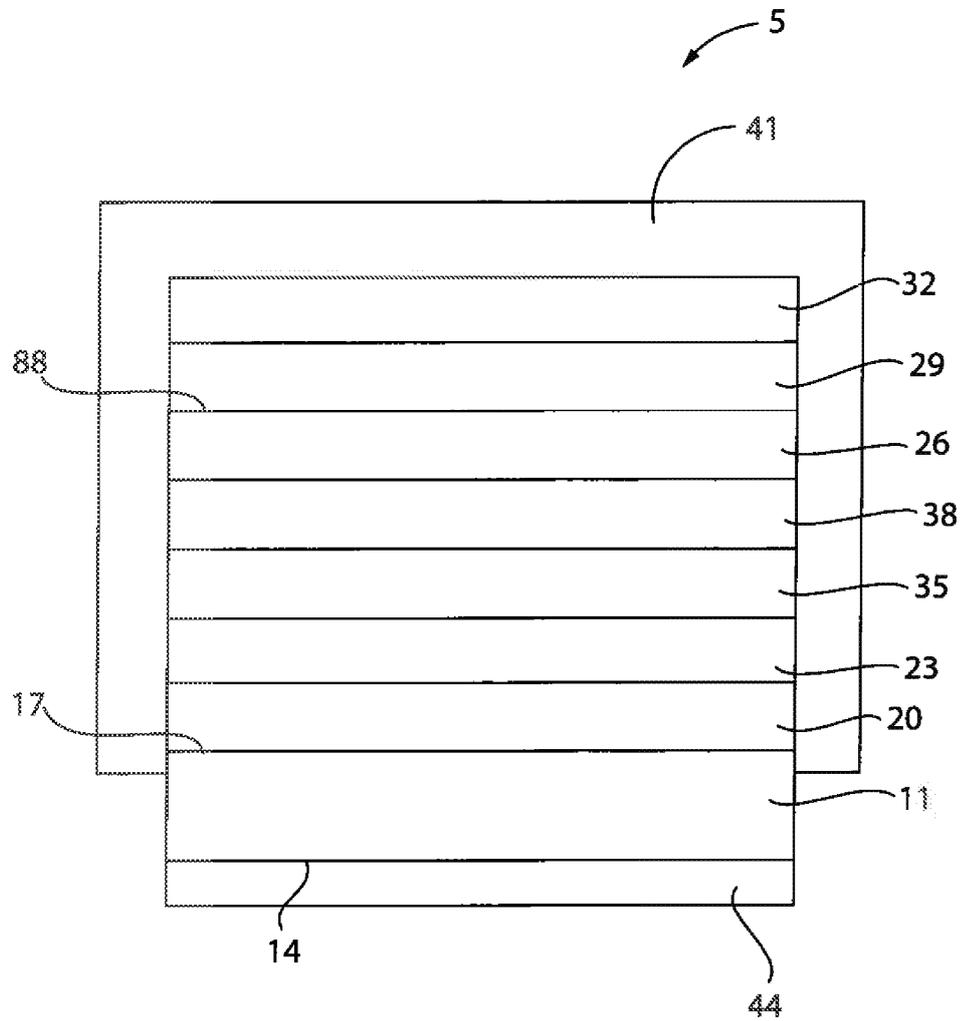


FIG. 4

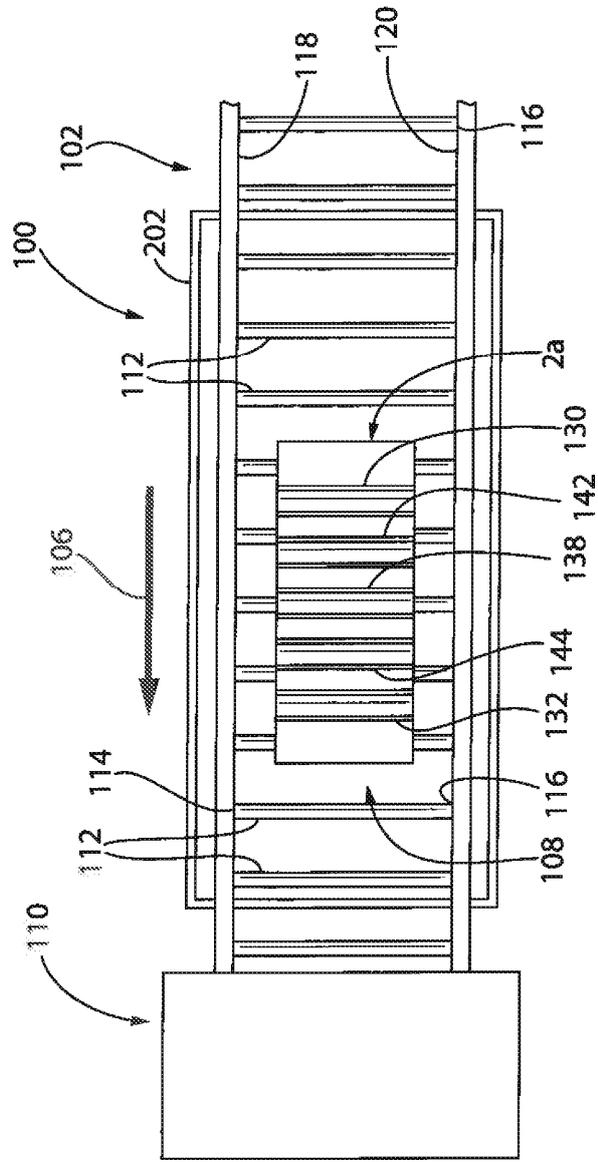


FIG.6

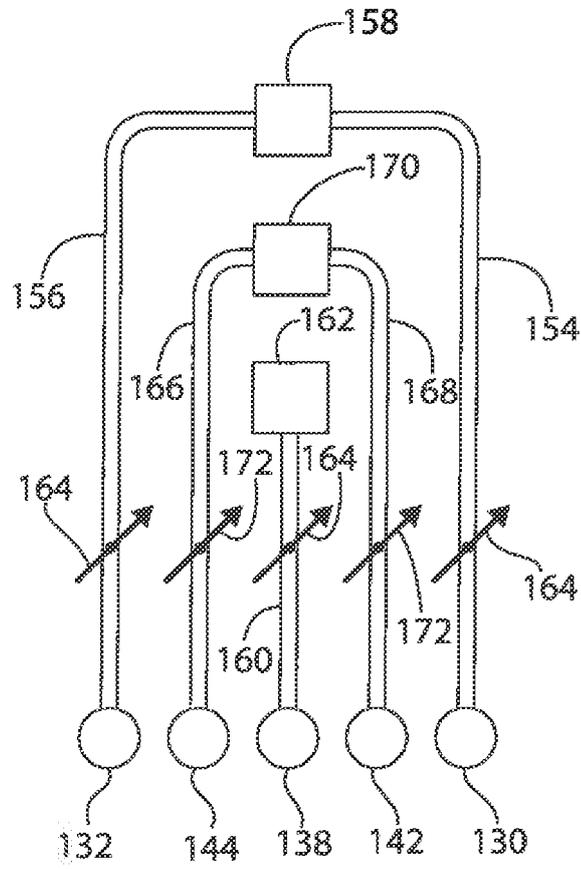


FIG. 8

