

(11) Número de Publicação: PT 718248 E

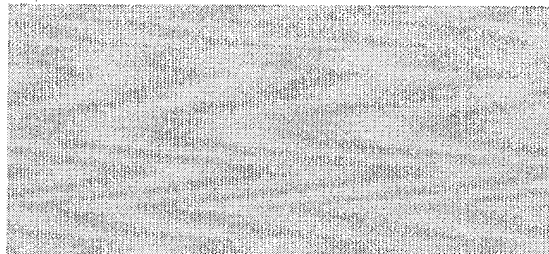
(51) Classificação Internacional: (Ed. 6)
C03C008/14 A

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1995.12.11	(73) Titular(es): SAINT-GOBAIN VITRAGE 18, AVENUE D'ALSACE F-92400 COURBEVOIE FR
(30) Prioridade: 1994.12.23 FR 9415564	
(43) Data de publicação do pedido: 1996.06.26	(72) Inventor(es): ANDRÉ BEYRLE FR
(45) Data e BPI da concessão: 2000.04.19	(74) Mandatário(s): RAQUEL PINHEIRO RAMALHO DA COSTA FRANÇA AVENIDA DUQUE D'ÁVILA, 32 1º ESQ. 1000 LISBOA PT

(54) Epígrafe: PROCESSO DE ESMALTAGEM DE SUBSTRATOS EM VIDRO E COMPOSIÇÃO UTILIZADA

(57) Resumo:



DESCRIÇÃO

EPÍGRAFE : “PROCESSO DE ESMALTAGEM DE SUBSTRATOS EM VIDRO E COMPOSIÇÃO UTILIZADA”

A presente invenção diz respeito a um processo de esmaltagem de substratos em vidro, a composição utilizada no dito processo e os produtos esmaltados obtidos.

Os esmaltes são bem conhecidos do estado da técnica e são utilizados, nomeadamente, para revestir os substratos em vidro, tais como vidraças, na industria automóvel ou na industria da construção. Permitem, entre outras coisas, formar as inscrições ou as camadas decorativas, as camadas condutoras para resistências aquecedoras ou antenas de rádio, ou ainda as camadas protectoras... Assim, nas vidraças automóveis, os esmaltes são utilizados para disfarçar e proteger as redes aquecedoras elas mesmas. Eles podem igualmente constituir as ditas redes aquecedoras. Eles são também utilizados para proteger cordões de colagem servindo na montagem das vidraças nos vãos de carroçaria contra as irradiações U.V., ao mesmo tempo que disfarçam os ditos cordões.

Os esmaltes utilizados para revestir os substratos em vidro são geralmente formados de um pó compreendendo um vidro calcinado e pigmentos, o vidro calcinado e os pigmentos sendo à base de óxidos metálicos, e de um intermediário ou «veículo»

permitindo a aplicação e a adesão temporária do esmalte sobre um substrato. O intermediário, escolhido segundo o destino do esmalte, deve assegurar uma boa colocação em suspensão das partículas da massa vítrea calcinada utilizadas e deve-se consumir totalmente o mais tarde durante o cozimento do esmalte. Este intermediário pode comportar solventes, diluentes, óleos, resinas, etc...

De maneira geral o revestimento de um substrato em vidro, tal como uma vidraça, por um esmalte opera-se da maneira seguinte : o esmalte é depositado por serigrafia sobre as partes escolhidas do substrato ; depois a camada de esmalte obtida é seca e/ou polimerizada para permitir a sua adesão sobre o vidro ; outras camadas de esmalte podem igualmente ser depositadas sobre a primeira camada obtida, cada camada sendo seca e/ou polimerizada antes do depósito da seguinte, o conjunto das camadas esmaltadas sendo de seguida tratado térmicamente a temperatura elevada afim de eliminar o restante do intermediário, de cozer o esmalte e de obter o revestimento definitivo. Este tratamento a temperatura elevada é geralmente ligado ao tratamento térmico utilizado para a transformação do substrato em vidro, por exemplo para o bambeamento do substrato em vidro.

Vários problemas podem-se colocar nos processos de esmaltagem de substratos em vidro, nomeadamente quando os substratos esmaltados são submetidos a operações de bambeamento, o bambeamento e o cozimento do esmalte operando-se geralmente conjuntamente, como mencionado precedentemente. No decurso das operações de bambeamento, acontece sempre que os esmaltes, em contacto com as

2f

matrizes de bambeamento, aderem às ditas matrizes e têm tendência a desolidarizar-se das folhas de vidro.

Este problema de colagem é tradicionalmente resolvido utilizando os esmaltes designados sob o termo de esmaltes «anti-adesivos» ou «anti-stick», os ditos esmaltes não aderindo ou aderindo pouco durante o seu cozimento às matrizes de bambeamento dos substratos em vidro. Entre os esmaltes anti-adesivos, pode-se citar nomeadamente os esmaltes compreendendo o vidro calcinado apresentando componentes formando as fases cristalinas (como descrito no documento WO 93/11078), estes esmaltes podendo eventualmente compreender Bi_2O_3 a título de promotor de cristalização. Os esmaltes anti-adesivos mais correntes consistem entretanto em esmaltes tradicionais aos quais foram acrescentados metais oxidáveis sob a forma de pós, os ditos metais oxidando se durante o tratamento térmico de cozimento do esmalte e conferindo, parece devido a esta oxidação, propriedades anti-adesivas aos esmaltes. Tais esmaltes são descritos, por exemplo, nas patentes US 4 684 389, US 4 857 096, EP 0 362 136, EP 0 326 519, US 4 959 090, US 4 983 196 e EP 0 490 611. Entretanto, a velocidade pouco elevada da oxidação dos esmaltes limita a produção no seio dos processos de esmaltagem de substratos em vidro. Uma solução para acelerar a oxidação dos metais nos esmaltes precedentemente citados é já conhecida e é descrita na patente EP 0 490 611. Esta solução consiste em dirigir uma corrente de gás contendo oxigénio sobre o esmalte durante o tratamento térmico a alta temperatura daquele. A utilização de um gás contendo oxigénio a alta temperatura (da ordem de 650°C nos processos de esmaltagem e bambeamento tradicionais) não é, entretanto, sem perigo e necessita da instalação de dispositivos

suplementares ou de adaptação de dispositivos existentes assim como a tomada de precauções suplementares no processo de esmaltagem de substratos em vidro. Além disso, se a oxidação não é apesar de tudo completada, uma parte dos metais não é oxidada no decurso do processo. Um processo tal como descrito na patente EP 0 490 611, não é por conseguinte satisfatório.

Se problemas se colocam durante o bambeamento de substratos em vidro esmaltados feita individualmente (por exemplo vidraças monolíticas), problemas se colocam com mais forte razão no caso do bambeamento simultâneo de vários substratos em vidro entre os quais se encontra um esmalte para cozer. Com efeito, problemas tais como a má evacuação para fora do espaço intercalar entre os substratos em vidro de produtos de reacção gasosos ou o mau cozimento do esmalte, nomeadamente a má combustão da resina geralmente presente no intermédio do dito esmalte (isto implicando na maior parte das vezes a formação de uma auréola entre os substratos em vidro), vêm igualmente juntar-se, neste caso, aos problemas de colagem pelo intermediário do esmalte. Se os esmaltes anti-adesivos permitem geralmente evitar a colagem, eles não permitem remediar a estes problemas suplementares. Por outro lado, o esmalte estando aprisionado entre os substratos em vidro durante o cozimento, não é possível recobrir com uma corrente de gás contendo o oxigénio para oxidar os metais presentes no esmalte ou melhorar a combustão da resina do esmalte. As soluções, neste caso, consistem em efectuar pré-cozimentos ou pré-bambeamentos dos substratos em vidro separados ou colocados numa ordem diferente, mas tais processos multiplicam as etapas de tratamento dos substratos esmaltados.

A presente invenção tem pois por objectivo remediar os inconvenientes precedentemente citados e, mais particularmente, fornecer uma solução vantajosa aos problemas de colagem intervindo nos processos de esmaltagem de substratos em vidro, nomeadamente durante o bambeamento dos substratos esmaltados, esta solução não apresentando os inconvenientes precedentemente citados.

Este objectivo é atingido em primeiro lugar pelo processo de esmaltagem de substratos em vidro de acordo com a invenção no qual reveste-se pelo menos uma parte de um substrato em vidro por uma composição de esmalte compreendendo uma mistura de base contendo pelo menos vidro calcinado, a dita composição compreendendo igualmente, para 100 partes em peso da mistura de base, pelo menos 3 partes em peso de pelo menos um aditivo sob a forma de um óxido metálico susceptível de decompor-se às temperaturas de cozimento em pelo menos um produto de grau de oxidação inferior com vista a melhorar as propriedades anti-adesivas da composição, e no qual se submete o substrato esmaltado a um tratamento térmico de maneira a cozer o esmalte.

A presente invenção consiste igualmente na composição de esmalte utilizada, a dita composição compreendendo uma mistura de base contendo pelo menos vidro calcinado, a dita composição compreendendo igualmente, para 100 partes em peso da mistura de base, pelo menos 3 partes em peso de pelo menos um aditivo sob a forma de um óxido metálico susceptível de se decompor às temperaturas de cozimento em pelo menos um produto de grau de oxidação inferior com vista a melhorar as propriedades anti-adesivas da composição.

De preferência, a composição de esmalte de acordo com a invenção, mencionada nos dois parágrafos precedentes, compreende uma mistura de base contendo pelo menos vidro calcinado e um intermediário, o intermediário permitindo a aplicação e a adesão temporária do esmalte sobre os substratos em vidro.

Na presente invenção, convem entender-se por «vidro calcinado» uma composição vitrificável sob forma de pó e à base de óxidos e portanto eventualmente pigmentos ; por «mistura de base» uma composição de esmalte qualquer servindo para a esmaltagem de substratos em vidro e compreendendo pelo menos um vidro calcinado, a dita composição apresentando ou não propriedades anti-adesivas ; por «esmalte» afinal a composição ou massa de esmalte empregada para o depósito sobre o substrato que a camada de esmalte sobre o substrato a diferentes estados do processo de fabricação do substrato esmaltado ; por «esmalte apresentando propriedades anti-adesivas» um esmalte que, depositado sobre um substrato em vidro sofrendo operações de transformação, não adere aos outros elementos vindo ao seu contacto durante as ditas operações e por «temperaturas de cozimento» temperaturas habitualmente utilizadas para a transformação dos substratos em vidro, nomeadamente para o bambeamento se os substratos esmaltados são destinados a ser bambeados, quer dizer temperaturas compreendidas entre 530 e 700° C aproximadamente, ou, eventualmente, temperaturas de cozimento da mistura de base da composição se estas são inferiores às temperaturas de transformação dos substratos em vidro supracitadas.

2f

O acrescento de um aditivo sob a forma de um óxido metálico apresentando as características mencionadas na definição da invenção, para uma composição de esmalte qualquer («mistura de base») permite conferir propriedades anti-adesivas à dita composição quando esta é desprovida ou melhorar as propriedades anti-adesivas da dita composição quando esta apresenta tais propriedades. Este melhoramento parece resultar, sem que esta suposição não limite para tanto o âmbito da nossa invenção, da reacção de decomposição às temperaturas de cozimento do aditivo sob forma de um óxido metálico em um produto de grau de oxidação inferior e/ou da aparição do produto de grau de oxidação inferior proveniente da decomposição de aditivo.

Por outro lado, o acrescento de aditivo precedentemente definido permite remediar os inconvenientes precedentemente citados, ligados, nomeadamente, ao bambeamento simultâneo de vários substratos em vidro ou na utilização de esmaltes compreendendo metais oxidáveis. Com efeito, o aditivo sob forma de um óxido metálico presente na composição de esmalte de acordo com a invenção decompõe-se às temperaturas de cozimento em um produto de grau de oxidação inferior. Ele liberta pois o oxigénio no seio da composição de esmalte durante o dito cozimento. O oxigénio livre permite assim, dado o caso, oxidar as composições tais como os metais contidos nos esmaltes anti-adesivos e/ou queimar a resina presente nas composições de esmalte utilizadas, mesmo quando o esmalte se encontra «apertado» entre dois substratos em vidro destinados a ser bambeados simultaneamente. Esta oxidação e esta combustão da resina são tanto mais rápidas e completas quanto a libertação de oxigénio se faz directamente no seio da composição de esmalte e o aditivo se

encontra uniformemente repartido no seio da dita composição. A utilização do aditivo mencionado na definição da invenção permite igualmente o fornecimento das necessidades de oxigénio à composição com toda a segurança e não necessita de recorrer a dispositivos ou a etapas suplementares de tratamento dos substratos esmaltados, ou a modificar os dispositivos existentes de tratamento dos substratos esmaltados.

A utilização do aditivo mencionado na definição da invenção pretende igualmente outras vantagens. Nomeadamente, a composição de esmalte de acordo com a invenção pode ser facilmente obtida a partir de toda a composição de esmalte conhecida («mistura de base») ou todo o componente de composição de esmalte comercialmente disponível (nomeadamente de todo o vidro calcinado habitualmente utilizado), acrescentando simplesmente o aditivo submencionado, e não obriga a colocar em causa a composição das ditas composições ou dos ditos vidros calcinados para as aplicações particulares necessitando dos esmaltes anti-adesivos.

O aditivo utilizado não obriga, por outro lado, a modificar as temperaturas de tratamento térmico habituais utilizadas para o cozimento dos esmaltes e/ou para o bambeamento dos substratos esmaltados.

Os substratos em vidro revestidos de esmalte de acordo com a invenção consistem preferencialmente em uma ou várias folhas de vidro, ou vidraças, e podem ser temperadas de maneira a apresentar propriedades de resistência mecânica e térmica melhoradas. Quando os substratos são bambeados e temperados no decurso do

27

processo de acordo com a invenção, a têmpera opera-se após o bambeamento dos substratos esmaltados, eventualmente no seio de um mesmo dispositivo.

A mistura de base da composição de esmalte de acordo com a invenção compreende pelo menos um vidro calcinado e eventualmente um intermediário. O vidro calcinado da mistura de base pode ser todo o vidro calcinado conhecido à base de óxidos e portanto eventualmente de pigmentos. Este vidro calcinado pode nomeadamente compreender óxidos escolhidos entre os óxidos de zinco, de chumbo, de silício, de titânio, de zircónio, de sódio, de boro, de lítio, de potássio, de cálcio, de alumínio, de estanho, de vanádio, de molibdénio, de magnésio, de ferro, etc... e pode já compreender um aditivo tal como mencionado na definição da invenção. Entretanto, neste último caso, o aditivo contido inicialmente no vidro calcinado da composição de esmalte de acordo com a invenção está tradicionalmente presente a taxas e/ou sob uma forma não permitindo obter os efeitos pretendidos, nomeadamente o efeito anti-adesivo procurado.

Segundo um modo de realização particularmente preferido da presente invenção, o vidro calcinado da mistura de base da composição de acordo com a invenção é um vidro calcinado com chumbo, quer dizer um vidro calcinado compreendendo pelo menos um óxido de chumbo PbO . A proporção do dito óxido de chumbo é vantajosamente de pelo menos 0,1 % em peso do dito vidro calcinado, de preferência de pelo menos 1 % em peso do dito vidro calcinado e, de maneira particularmente preferida, de pelo menos 25 % em peso do vidro calcinado, esta última proporção sendo representativa da maior parte dos vidros calcinados ditos «de chumbo»

existentes actualmente. De maneira geral, os vidros calcinados de chumbo precedentes caracterizam-se igualmente, quando compreendem outros óxidos intermediários tais como o óxido de chumbo tais como o óxido de bismuto Bi_2O_5 , com taxas de cada um desses outros óxidos intermediários inferiores a 3 % em peso dos ditos vidros calcinados.

O intermediário "veículo" eventualmente presente na mistura de base da composição de esmalte de acordo com a invenção pode consistir em todo o intermediário habitualmente utilizado nas composições de esmalte tradicionais e pode nomeadamente compreender solventes, diluentes, óleos tais como os óleos de pinho e outros óleos vegetais, resinas tais como as resinas acrílicas, fracções de petróleo, matérias filmogêneas tais como as matérias celulósicas, etc... A proporção do intermediário na composição pronta a ser depositada é, de preferência, compreendida entre 20 e 40 % em peso da dita composição.

Como indicado precedentemente, no caso em que o intermediário da mistura de base compreende pelo menos uma resina e em que a composição de acordo com a invenção é utilizada para revestir as folhas de vidro destinadas a ser bambeadas simultaneamente com vista a realizar, por exemplo, uma vidraça folheada, o esmalte sendo depositado sobre uma face de uma folha de vidro devendo ser colocado em contacto com uma outra folha de vidro durante o bambeamento simultâneo das folhas de vidro, a combustão da resina é favorecida pela presença do aditivo mencionado na definição da invenção. De preferência, entretanto, neste caso particular, a taxa de resina no seio da composição de esmalte de acordo com a invenção não ultrapassa

1 % em peso e, de preferência, 0,5 % em peso da dita composição de maneira a permitir uma combustão inteiramente satisfatória da resina sem riscos de aparição de auréolas sobre o vidro.

Além disso o vidro calcinado e o intermediário, a mistura de base da composição de acordo com a invenção pode compreender outros componentes ou aditivos, segundo o destino dos substratos revestidos da dita composição.

A mistura de base da composição de esmalte de acordo com a invenção pode assim compreender um ou vários metais oxidáveis permitindo já conferir propriedades anti-adesivas, à dita composição, nomeadamente no caso da esmaltagem de substratos em vidro devendo ser bambeados, individualmente e eventualmente ser temperados, ou no caso de esmaltagem de substratos em vidro devendo ser bambeados simultaneamente com vista a realizar, por exemplo, uma vidraça folheada, o esmalte sendo depositado sobre uma face de um substrato em vidro não sendo colocado em contacto com um outro substrato em vidro durante o bambeamento simultâneo dos substratos. Estes metais oxidáveis são, por exemplo, o zinco ou o ferro e são descritos nas patentes tais como as patentes EP 0 362 136 e EP 0 466 343. Quando estes metais estão presentes na composição de acordo com a invenção, a sua proporção é, de preferência, compreendida entre 5 e 20 partes em peso para 100 partes em peso do vidro calcinado(s) da mistura de base.

Como indicado precedentemente, devido ao facto da libertação uniforme de oxigénio no seio da composição pelo aditivo mencionado na definição da invenção durante o

tratamento térmico dos substratos esmaltados, a oxidação dos metais é mais eficaz e mais rápida e a produtividade pode ser melhorada ; além disso, as propriedades anti-adesivas da composição de esmalte são melhoradas em relação às propriedades anti-adesivas da mistura de base compreendendo os metais oxidáveis.

O aditivo mencionado na definição da invenção apresenta-se sob forma de um óxido metálico susceptível de se decompor às temperaturas de cozimento em pelo menos um produto de grau de oxidação inferior com vista a melhorar as propriedades anti-adesivas da composição.

Segundo um modo de realização da invenção, o aditivo em questão apresenta-se sob forma de um óxido metálico susceptível de se decompor às temperaturas de cozimento para dar um metal refractário. Segundo um outro modo de realização da invenção, o aditivo apresenta-se sob forma de um óxido metálico susceptível de se decompor às temperaturas de cozimento para dar um óxido metálico de grau de oxidação inferior.

Como mencionado na definição da invenção, a composição de esmalte de acordo com a invenção compreende pelo menos 3 partes em peso de aditivo supracitado para 100 partes em peso da mistura de base para obter um melhoramento das propriedades anti-adesivas de esmalte. Vantajosamente e na maior parte dos modos de realização da presente invenção, a taxa de aditivo supracitado é superior a 5 partes em peso e, de maneira preferida, superior ou igual a 10 partes em peso para 100 partes em peso da mistura de base afim de obter um melhoramento

particularmente importante das ditas propriedades anti-adesivas. De preferência igualmente, esta taxa não excede 50 partes em peso para 100 partes em peso da mistura de base, a presença de aditivo supracitado a taxas superiores podendo prejudicar certas características de esmalte e podendo, nomeadamente, modificar o seu ponto de fusão. Por outro lado, o aditivo utilizado apresenta preferencialmente uma granulometria compreendida entre 0,5 e 12 μm compatível com a granulometria das composições de esmalte habitualmente empregadas, esta granulometria não ultrapassando, de qualquer maneira, 45 μm quando as composições de esmalte de acordo com a invenção são destinadas a ser depositadas por serigrafia sobre os substratos.

O aditivo tal como mencionado na definição da invenção é, de preferência, de óxido de manganés Mn_2O_3 e/ou de bióxido de manganés MnO_2 e/ou do manganato e/ou permanganato tal como o permanganato de potássio KmnO_4 e/ou de óxido de bismuto Bi_2O_3 e/ou de bismutato tal como o bismutato de sódio, estes compostos apresentando se sob uma forma permitindo obter os efeitos pretendidos de acordo com a invenção. No caso em que a mistura de base da composição de acordo com a invenção contém pelo menos um metal oxidável, o aditivo tal como mencionado na definição da invenção pode igualmente ser vantajosamente o Pb_3O_4 . De maneira particularmente preferida, o aditivo mencionado na definição da invenção é de bióxido de manganés e/ou do permanganato e/ou eventualmente de manganato e/ou eventualmente de óxido de manganés Mn_2O_3 .

87

Neste processo de esmaltagem de substratos em vidro de acordo com a invenção, os esmaltes são preferencialmente depositados por serigrafia sobre os substratos depois cozidos, o cozimento operando-se, dado o caso, durante o bambeamento dos substratos quando os ditos substratos devem ser bambeados e/ou previamente à têmpera quando os ditos substratos devem ser temperados, as temperaturas de cozimento e de bambeamento sendo igualmente na ordem de 600 - 700° C.

A aplicação do esmalte pode igualmente fazer-se por pulverização, revestimento de rolo... e a camada de esmalte depositada é preferencialmente submetida, após aplicação, a uma secagem a baixa temperatura para fixar temporariamente o esmalte, por exemplo por eliminação dos diluentes do intermediário utilizado para a aplicação do esmalte sobre o substrato.

O bambeamento dos substratos em vidro opera-se segundo os métodos conhecidos, por gravidade (bambeamento nomeadamente dos substratos em vidro por pares tendo em vista a realização de vidros folheados) ou com a ajuda de matrizes, o esmalte de acordo com a invenção, depositado sobre pelo menos um substrato em vidro, não aderindo aos outros substratos em vidro (no caso do bambeamento simultâneo dos substratos com o esmalte entre os ditos substratos) ou às matrizes vindo ao seu contacto, devido ao facto das suas propriedades anti-adesivas.

Neste caso em que os substratos em vidro devem ser bambeados simultaneamente com vista a realizar, por exemplo, vidraças folheadas, o esmalte é depositado sobre pelo menos um dos substratos e os substratos são ligados previamente à operação

de bambeamento, depois bambeados, os substratos em vidro sendo de seguida separados para inserir pelo menos um filme intercalar de matéria diferente, depois a vidraça folheada é obtida por ligação do conjunto a quente e sob pressão.

Os exemplos seguintes ilustram, de maneira não exaustiva, o processo e a composição de esmalte de acordo com a invenção.

EXEMPLO PROVA 1

A composição de esmalte segundo este exemplo compreende 100 partes em peso de um vidro calcinado compreendendo 16 % em peso de SiO_2 , 47 % em peso de PbO e 37 % em peso de outros óxidos intermediários ou formadores, este vidro calcinado apresentando um ponto de fusão de 620°C , e compreende 25 partes em peso de um intermediário "veículo" à base de óleo de pinho comportando 3 % em peso de resina acrílica.

EXEMPLO PROVA 2

À composição de esmalte precedente, acrescenta-se 10 partes em peso de ferro oxidável Fe.

24

EXEMPLO 1

À composição de esmalte do exemplo prova 1, acrescenta-se 10 partes em peso de bióxido de manganés MnO_2 .

EXEMPLO 2

À composição de esmalte do exemplo prova 2, acrescenta-se 20 partes em peso de bióxido de manganés MnO_2 .

EXEMPLO 3

À composição de esmalte do exemplo prova 2, acrescenta-se 20 partes em peso de bióxido de bismuto Bi_2O_3 .

Cada esmalte segundo cada um dos exemplos provas 1 e 2 e cada um dos exemplos 1 a 3 é depositado por serigrafia sobre uma folha de vidro depois seco a menos de 100°C .

Cada folha de vidro esmaltada é de seguida bambeada a 640°C aproximadamente, o cozimento de cada um dos esmaltes operando-se igualmente a esta temperatura. Observa-se que os esmaltes segundo o exemplo prova 2 e segundo os exemplos 1 a 3 não aderem às matrizes de transformação vindo ao seu contacto durante o bambeamento, enquanto o esmalte segundo o exemplo prova 1 adere. Além disso, os

esmaltes segundo os exemplos 2 e 3 apresentam melhores propriedades anti-adesivas às temperaturas e pressões habituais de bambeamento do que o esmalte segundo o exemplo prova 2.

EXEMPLO PROVA 3

A composição de esmalte segundo este exemplo compreende 100 partes em peso de um vidro calcinado compreendendo 12,5 % em peso de SiO_2 , 57 % em peso de PbO e 30,5 % em peso de outros óxidos intermediários ou modificadores, e compreende 25 partes em peso do intermediário "veículo" utilizado no exemplo 1.

EXEMPLO 4

À composição de esmalte do exemplo prova 3, acrescenta-se 20 partes em peso de bióxido de manganés MnO_2 .

Cada esmalte segundo cada um dos exemplos 4 e prova 3 é depositado por serigrafia sobre uma folha de vidro depois seca a menos de 100°C . Cada folha de vidro esmaltada é de seguida associada a uma segunda folha de vidro, o esmalte encontrando-se entre as duas folhas de vidro, e o conjunto é submetido ao bambeamento a temperaturas na ordem de 600°C .

Observa-se, durante o bambeamento, que o esmalte segundo o exemplo prova 3 adere à segunda folha de vidro colocada em seu contacto. Observa-se igualmente a

aparição de uma aureola entre as duas folhas de vidro, esta aureola sendo devida à má combustão da resina entre as folhas de vidro. Em compensação, o esmalte segundo o exemplo 4 não adere, durante o bambeamento, à segunda folha de vidro colocada em seu contacto e não se observa a aparição da aureola.

Os esmaltes de acordo com a invenção são particularmente utilizados para revestir substratos em vidro, tais como vidraças para a industria automóvel ou de edifícios.

Lisboa, 18 de Julho de 2000

O AGENTE OFICIAL



RAQUEL DA COSTA FRANÇA
AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Av. Duque D'Ávila, 32-1º - 1000 LISBOA
Telefone 354 75 74

24

REIVINDICAÇÕES

1ª - Composição de esmalte para substrato em vidro compreendendo uma mistura de base contendo pelo menos um vidro calcinado, a dita composição compreendendo igualmente, para 100 partes em peso da mistura de base, pelo menos 3 partes em peso de pelo menos um aditivo sob forma de um óxido metálico, susceptível de decompor-se nas temperaturas de cozimento em pelo menos um produto de grau de oxidação inferior com vista a conferir propriedades anti-adesivas à composição ou melhorar as propriedades anti-adesivas da composição, este óxido sendo escolhido entre os óxidos metálicos seguintes Mn_2O_3 , MnO_2 , manganato, permanganato, bismutato e Pb_3O_4 .

2ª - Composição de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo facto de** o vidro calcinado da mistura de base ser um vidro calcinado de chumbo.

3ª - Composição de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, **caracterizada pelo facto de** a mistura de base compreender além disso um intermediário "veículo".

4ª - Composição de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizada pelo facto de** a mistura de base compreender além disso pelo menos um metal oxidável.

5ª - Composição de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizada pelo facto de** ela compreender além disso menos de 1 % em peso de resina.

6ª - Composição de esmalte para substrato em vidro compreendendo uma mistura de base contendo pelo menos um vidro calcinado, esta mistura de base sendo desprovida de propriedades anti-adesivas ou apresentando propriedades anti-adesivas conferidas por um ou vários metais oxidáveis presentes nesta mistura, a dita composição compreendendo igualmente, para 100 partes em peso da mistura de base, pelo menos 3 partes em peso de pelo menos um aditivo sob forma de um óxido metálico susceptível de decompor-se nas temperaturas de cozimento em pelo menos um produto de grau de oxidação inferior com vista a conferir propriedades anti-adesivas à composição ou melhorar as propriedades anti-adesivas da composição.

7ª - Utilização de um aditivo sob forma de um óxido metálico susceptível de decompor-se nas temperaturas de cozimento em pelo menos um produto de grau de oxidação inferior, para libertar oxigénio numa composição de esmalte para substrato em vidro compreendendo uma mistura de base contendo pelo menos um vidro calcinado, na proporção de pelo menos 3 partes em peso de aditivo para 100 partes em peso da mistura de base.

8ª - Processo de esmaltagem de substratos em vidro segundo o qual reveste-se pelo menos uma parte de um substrato em vidro de uma composição de esmalte segundo uma das reivindicações 1 a 6 e submete-se o substrato esmaltado a um tratamento térmico de maneira a cozer o esmalte.

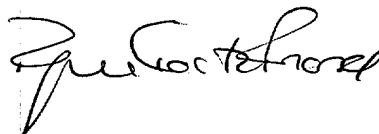
9ª - Aplicação do processo tal como definido na reivindicação 8 na realização de vidraças esmaltadas bambeadas e/ou temperadas, **caracterizada pelo facto de se**

se utilizar uma composição de esmalte tal como definida numa das reivindicações 1 a 6.

10ª - Aplicação do processo tal como definido na reivindicação 8 na realização de vidraças esmaltadas folheadas, o esmalte sendo depositado no interior da vidraça folheada, **caracterizada pelo facto de** se utilizar uma composição de esmalte tal como definida numa das reivindicações 1 a 6.

Lisboa, 18 de Julho de 2000

O AGENTE OFICIAL



RAQUEL DA COSTA FRANÇA
AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Av. Duque D' Ávila, 32-1º - 1000 LISBOA
Telefone 354 75 74