

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 824**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/02** (2014.01)  
**C08J 5/18** (2006.01)  
**C09D 11/10** (2014.01)  
**B32B 17/10** (2006.01)  
**B41M 1/12** (2006.01)  
**B41M 1/30** (2006.01)  
**C09D 129/14** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.04.2012** **PCT/FR2012/050785**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2012** **WO12140362**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2012** **E 12722773 (4)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018** **EP 2697318**

54 Título: **Composición serigrafiable sobre polivinilbutilal**

30 Prioridad:

**12.04.2011 FR 1153189**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.05.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WERY, SÉBASTIEN;**  
**DUCOURTHIAL, ELODIE;**  
**DEBRAINE, ANGÉLIQUE;**  
**BARBIER, BENOÎT y**  
**DUCLAUX, VIRGINIE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 712 824 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

Composición serigrafiable sobre polivinilbutiral

La invención se refiere al campo de acristalamientos estratificados, constituidos normalmente por dos láminas de vidrio pegadas una con otra por medio de una capa separadora de plástico, tal como una lámina de polivinilbutiral.

- 5 Los acristalamientos estratificados, tales como los utilizados como parabrisas para un automóvil, o equivalente, comprende numerosas funciones: capa que refleja la radiación solar, lo que permite bajar la temperatura del salpicadero y la temperatura ambiente en el habitáculo, soporte del retrovisor interior, barras colectoras para la conducción de corriente eléctrica, principalmente para una capa de óxido de indio y estaño (abreviadamente ITO por la expresión inglesa *Indium Tin Oxide*) o una red de cables calefactores, banda superior que filtra la radiación solar,
- 10 con coloración eventualmente degradada, detector de lluvia... Los acristalamientos estratificados están así impresos para diversos fines: borde del acristalamiento opacificado en toda su periferia para proteger el pegamento subyacente de la radiación UV y ocultar elementos de carrocería o juntas a la vista de un observador desde el exterior del vehículo, inscripciones relativas al fabricante, diversas normas, superficie opacificada para ocultar el soporte del retrovisor interior a la vista de un observador desde el exterior del vehículo.
- 15 La invención se refiere más particularmente a la impresión en negro de un acristalamiento estratificado para opacificar una parte de la superficie.

Es habitual realizar dichas impresiones sobre láminas de vidrio plano, es decir, si es necesario antes de las operaciones de curvado (la dificultad de imprimir sobre superficies curvadas es en efecto mucho mayor). Un procedimiento preferido es la serigrafía con esmalte: es adecuado para proporcionar las cualidades ópticas requeridas: buenas cobertura, opacidad y resolución, y es fácilmente industrializable.

La serigrafía sobre láminas de vidrio plano no está exenta de inconvenientes. En un estratificado, el esmalte se serigrafía en la cara interna de la lámina de vidrio destinada a la posición exterior, es decir, en contacto con la atmósfera, denominada cara 2, y/o en la cara exterior de la lámina de vidrio destinada a la posición interior, denominada cara 4, que está en contacto con la atmósfera interior, principalmente el habitáculo de un vehículo de transporte.

Los inconvenientes del esmaltado en la cara 2, interior en la estructura del estratificado ensamblado, se pueden describir de la siguiente manera. Las láminas de vidrio durante su curvado, de dos en dos, entran en contacto físico unas con otras a pesar de la presencia de una capa separadora en polvo, o con elementos mecánicos de las instalaciones de curvado. Este contacto físico requiere el uso previo de un horno suplementario para el recocido de la composición de impresión, con el fin de evitar que se vean afectadas las superficies impresas insuficientemente endurecidas y secadas: el pegado de las dos hojas de vidrio, a pesar de la separación debida a la capa separadora en polvo, por ejemplo la creación de defectos en la superficie del esmalte no endurecido. Este recocido es una etapa suplementaria del proceso que genera un costo adicional en la línea de producción.

En el esmaltado de la cara exterior 4, exterior en la estructura del estratificado ensamblado, la cocción del esmalte induce de manera conocida la creación de un defecto óptico.

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

En primer lugar, es necesario definir un calentamiento perfectamente adaptado y diferenciado por una parte para las zonas esmaltadas y por otra parte para las zonas no esmaltadas, porque el esmalte no absorbe la misma cantidad de calor que el vidrio. El calentamiento debe así modificarse para cada configuración de acristalamiento estratificado, de parabrisas, con y sin detector de lluvia, de luminosidad...

Además, la densidad óptica del esmalte negro después de la cocción es del orden de 3. Ahora bien, se pueden requerir densidades ópticas ligeramente superiores a este valor, lo que solo puede conseguirse aumentando el espesor del esmalte depositado.

Estos problemas se podrían resolver realizando la serigrafía sobre las láminas adhesivas separadoras que entran en la composición de un acristalamiento estratificado, al igual que las láminas de polivinilbutiral, y no sobre las láminas de vidrio. La solicitud francesa N° FR 2.928.929 A1 describe una composición para la serigrafía sobre una lámina de polivinilbutiral separadora de un acristalamiento estratificado. Comprende de 2 a 35% en masa de resina de polivinilbutiral, de 1 a 50% en masa de al menos un pigmento y de 30 a 75% en masa de disolvente.

Evidentemente, esta modificación del procedimiento no debe afectar en ningún caso a las especificaciones del producto final: respeto de las normas y especificaciones de los clientes, no solo desde el punto de vista de resistencia mecánica, envejecimiento sino igualmente estética. Conviene citar principalmente:

- una buena cobertura que dé como resultado una pequeña cantidad de «poros» (*pinholes*) que no afecten a la transparencia de manera inaceptable,
- una opacidad requerida correspondiente a una densidad óptica al menos igual a 3, preferiblemente a 4,

medida por un aparato X-Rite 341 o equivalente,

- una resolución y un aspecto de impresión aceptables para el cliente, es decir, similares a los del esmaltado sobre vidrio.

5 La invención tiene por tanto por objeto la realización de un procedimiento de serigrafía en negro sobre una lámina de polivinilbutiral separadora de un acristalamiento estratificado, que presenta la combinación de ventajas antes mencionadas, principalmente realizable en un solo pase con tiempos de «seco al tacto» que no exceda de 30, preferiblemente de 10 y en particular de 5 minutos. Deben ser eliminados los inconvenientes asociados al esmaltado en las caras 2 y 4 descritos anteriormente, en particular la necesidad de una etapa adicional que se realiza en un horno de recocido (cara 2) y la creación del defecto óptico en la cara 4.

10 Este objeto es conseguido por la invención que tiene como finalidad una composición adaptada a la impresión en negro por serigrafía de una lámina de polivinilbutiral destinada a formar parte de un acristalamiento estratificado, caracterizada porque comprende:

- 11 a 13% en masa de polivinilbutiral,
- 35 a 40% en masa de al menos un diéster de diácido carboxílico alifático y,

15 - al menos un pigmento negro en una cantidad y superficie específica seleccionadas de modo que la viscosidad Brookfield a 20°C de la composición esté comprendida entre 9 y 13 Pa.s.

20 Esta composición presenta una reología y una afinidad (tensión superficial) frente a la pantalla para serigrafía y al sustrato de polivinilbutiral que hace que sea perfectamente adecuada para este procedimiento, principalmente en condiciones de trabajo atmosféricas, tales como 10 a 25°C y 20 a 70% de humedad, y que garantice un resultado de impresión equivalente a la impresión sobre vidrio plano. La tinta así desarrollada permite obtener con un solo pase de serigrafía las altas calidades ópticas, principalmente la ausencia de poros y la suficiente densidad óptica antes citadas, simultáneamente con cortos tiempos de «seco al tacto» compatibles con un procedimiento en línea. Además, la fuerza de cohesión, o la adhesión unos con otros de los constituyentes de un acristalamiento estratificado que comprende un adhesivo separador de polivinilbutiral impreso por serigrafía con esta composición, permiten satisfacer los criterios vigentes en todos los países. La adhesión del estratificado con la capa separadora impresa es validada por diferentes ensayos mecánicos, entre los que se encuentran un ensayo de torsión y la caída de bola, por medio de los valores umbral definidos por las normas y las especificaciones del fabricante.

25 La capa separadora impresa estratificada satisface igualmente las regulaciones en términos de envejecimiento/resistencia a las nieblas salinas, resistencia a los ácidos o incluso a la radiación UV, garantizando así la durabilidad del producto acabado, cualesquiera que sean sus condiciones de uso.

Según las características preferidas de la composición de la invención:

- el polivinilbutiral que contiene tiene una masa molecular evaluada por cromatografía por permeación de gel centrada en un valor como máximo igual a 90.000 y, en orden de preferencia creciente, a 80.000, 70.000, 60.000 y 50.000 y al menos igual a 20.000, preferiblemente a 30.000 en equivalente de poliestireno;

35 - la tasa de [OH] del polivinilbutiral que contiene corresponde a un porcentaje en masa de poli(alcohol vinílico) comprendido entre 17 y 22%;

- dicho al menos un diéster de diácido carboxílico alifático se elige entre un succinato, un glutarato y un adipato, principalmente de di(alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>), preferiblemente de dimetilo, dietilo, dipropilo o dibutilo, y particularmente preferido de dimetilo, pudiendo estar mezclados varios de estos diésteres contenidos;

40 - dicho al menos un pigmento negro constituido por una mezcla de negro de humo y óxido de hierro negro;

- comprende una cantidad eficaz de plastificante como agente humectante, tal como 5 a 10% en masa de un éster benzoato, un ftalato y/o su derivado, un adipato y/o su derivado, un éster de ácido graso, un trimelitato de trioctilo, una triacetina, un glicerol, un propilenglicol, un sorbitol o un trimetilpentanodioldiisobutirato, solo o mezclados varios de ellos;

45 - comprende una cantidad eficaz de agente modificador de la tensión superficial que no contiene silicona, principalmente 0,5 a 2% en masa de poliacrilato.

La invención tiene por otra parte por objetos:

- un procedimiento de impresión por serigrafía de una lámina de polivinilbutiral destinada a formar parte de un acristalamiento estratificado, en el que se aplica sobre la lámina, por medio de una pantalla para serigrafía,
- 50 una composición tal como la descrita anteriormente, preferiblemente con un espesor de la capa húmeda comprendido entre 10 y 50 µm; habiendo sido optimizada la composición química de la tinta con el fin de garantizar que con un pequeño espesor depositado, la impresión sobre la capa separadora garantiza una

buena calidad de desgasificación y tratamiento en autoclave, que constituyen las etapas obligatorias para la obtención de un vidrio estratificado;

- una lámina de polivinilbutiral destinada a formar parte de un acristalamiento estratificado e impreso por serigrafía por medio de una composición tal como la descrita anteriormente; y

5 - un acristalamiento estratificado que comprende dicha lámina de polivinilbutiral.

La invención es ilustrada ahora por los siguientes ejemplos.

### Ejemplo 1

10 Por serigrafía de una lámina separadora de polivinilbutiral con una tinta de composición detallada en la tabla siguiente, se obtiene después del ensamblaje a dos láminas de vidrio sodo-cálcico flotado, un acristalamiento estratificado de alta calidad mecánica y con impresión en negro de alta calidad óptica, tales como las descritas anteriormente. El tiempo de «seco al tacto» de 10 minutos es corto y compatible con un procedimiento industrial en línea continuo.

En la siguiente tabla, todas las proporciones se dan en porcentajes en masa.

| Constituyente                                    | Nº del caso                       | % en masa | % min y máx en masa |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------|---------------------|
| Polivinilbutiral                                 | 63148-65-2                        | 12        | 11/13               |
| Agente humectante                                | 27987-25-3                        | 8         | 5/10                |
| Negro de humo                                    | 133386-4                          | 9         | 8/12                |
| Óxido de hierro negro                            | 1317-61-9                         | 28        | 28/32               |
| Diéster                                          | 627-93-0<br>1119-40-0<br>106-65-0 | 38        | 35/40               |
| Ciclohexanona                                    | 108-94-1                          | 4         | 3/5                 |
| Agente de modificación de la tensión superficial | 26376-86-3                        | 1         | 0,5/2               |

15 Se evalúa la masa molecular del polivinilbutiral de la siguiente manera. Se preparan soluciones de polvos de polivinilbutiral a 3 g/L en tetrahidrofurano y luego se inyectan en una columna de cromatografía por permeación en gel de tipo Waters Styragel HR4E, 1 mL/min de tetrahidrofurano. Los cromatogramas se establecen por medio de un detector evaporatorio de difusión de luz. El pico ancho observado a 7-7,1 min indica masas en equivalente de poliestireno (abreviadamente PS por sus iniciales en inglés) de 46.000-55.000, es decir, prácticamente centrado en 50.000.

20

La tasa de [OH] del polivinilbutiral corresponde a un porcentaje en masa de poli(alcohol vinílico) del 18%.

El agente humectante actúa igualmente como plastificante, es decir, que permite una mayor deformación de la película de tinta impresa sin degradación de sus propiedades ópticas. Se trata en la presente invención de ftalato de dimetilciclohexilo.

25 La superficie específica del negro de humo es 65 m<sup>2</sup>/g, siendo generalmente adecuados valores de 40 a 150 m<sup>2</sup>/g.

El diéster es una mezcla de 60% en masa de glutarato de dimetilo, 20% en masa de succinato de dimetilo y 20% en masa de adipato de dimetilo.

El agente de modificación de la tensión superficial es un poliacrilato; no contiene silicona.

30 La viscosidad Brookfield de la tinta a 20°C es 11 Pa.s, los valores comprendidos entre 9 y 13 Pa.s son los convenientes en el marco de la invención. Esta medición se efectúa de la siguiente manera. La viscosidad de la tinta se disminuye hasta un valor estable por rotación durante al menos 8 horas de un rodillo en la tinta. Se toma una muestra de esta última, en la que se mide la viscosidad por medio de un viscosímetro de cono-plano.

**Contra-ejemplo 1**

Se mezclan los mismos constituyentes que en el ejemplo 1, no modificando más que las proporciones en masa del agente humectante al 6%, del óxido de hierro negro al 30%, del diéster al 20% y de la ciclohexanona al 22%.

- 5 Con esta composición que contiene una proporción de diéster relativamente baja, por sustitución de casi la mitad de él por ciclohexanona, las viscosidades obtenidas y la rapidez de secado no permiten una impresión industrial de gran volumen. Se observa una apariencia de poros (pinholes) en mucho mayor número en la impresión y durante el tratamiento en autoclave, y un secado en la pantalla para serigrafía.

## REIVINDICACIONES

1. Composición adaptada a la impresión en negro por serigrafía de una lámina de polivinilbutiral destinada a formar parte de un acristalamiento estratificado, caracterizada por que comprende:
  - 11 a 13% en masa de polivinilbutiral,
- 5
  - 35 a 40% en masa de al menos un diéster de diácido carboxílico alifático y
  - al menos un pigmento negro en cantidad y superficie específica seleccionadas de manera que la viscosidad Brookfield a 20°C de la composición esté comprendida entre 9 y 13 Pa.s.
- 10     2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el polivinilbutiral que contiene tiene una masa molecular evaluada por cromatografía por permeación en gel centrada en un valor como máximo igual a 90.000 y, por orden de preferencia creciente, a 80.000, 70.000, 60.000 y 50.000 en equivalente de poliestireno.
- 15     3. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el polivinilbutiral que contiene tiene una masa molecular evaluada por cromatografía por permeación en gel centrada en un valor al menos igual a 20.000, preferiblemente a 30.000 en equivalente de poliestireno.
- 15     4. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la tasa de [OH] del polivinilbutiral que contiene corresponde a un porcentaje en masa de poli(alcohol vinílico) comprendido entre 17 y 22%.
- 20     5. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que dicho al menos un diéster de diácido carboxílico alifático se selecciona entre un succinato, un glutarato y un adipato.
- 20     6. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que dicho al menos un pigmento negro está constituido por una mezcla de negro de humo y óxido de hierro negro.
- 25     7. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que comprende una cantidad eficaz de plastificante como agente humectante.
- 25     8. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que comprende una cantidad eficaz de agente de modificación de la tensión superficial que no contiene silicona.
- 25     9. Procedimiento de impresión por serigrafía de una lámina de polivinilbutiral destinada a formar parte de un acristalamiento estratificado, caracterizado por que se aplica a una lámina, a través de una pantalla para serigrafía una composición, según una de las reivindicaciones precedentes.
- 30     10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que el espesor de la capa húmeda de la composición aplicada está comprendido entre 10 y 50 µm.
- 30     11. Lámina de polivinilbutiral destinada a formar parte de un acristalamiento estratificado e impresa por serigrafía por medio de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 8.
- 30     12. Acristalamiento estratificado que comprende una lámina de polivinilbutiral según la reivindicación 11.