

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 866**

51 Int. Cl.:

B65G 49/06 (2006.01)

C03C 17/00 (2006.01)

C03C 17/23 (2006.01)

C03C 17/34 (2006.01)

C03C 17/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2015 PCT/FR2015/051606**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015 WO15197948**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2015 E 15738723 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 3160882**

54 Título: **Procedimiento de activación de una capa en un sustrato de vidrio**

30 Prioridad:
27.06.2014 FR 1456054

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.06.2018

73 Titular/es:
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)
18 Avenud d'Alsace
92400 Courbevoie, FR

72 Inventor/es:
LAMINE, DRISS

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 673 866 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

Procedimiento de activación de una capa en un sustrato de vidrio

La invención se refiere a un procedimiento para activar una capa depositada en un sustrato de vidrio, en particular una capa de baja emisividad basada en ITO o plata o una capa autolimpiante.

5 En la actualidad, para calentar vidrios a capas, especialmente de tamaño industrial, por ejemplo, de tamaño de al menos 4 m², por ejemplo, un sustrato de tamaño 3 m x 2 m a temperaturas superiores a 200 °C con el fin de darle su rendimiento final, como, por ejemplo, la actividad fotocatalítica de una capa autolimpiante o la baja emisividad de una capa de ITO o de plata, y sin modificar, como por ejemplo, sin templar ni endurecer el sustrato de vidrio que soporta la capa, existen diferentes procedimientos de tratamiento térmico:

10 - activación de la capa mediante un procedimiento basado en tecnología de tipo láser o lámpara de destellos; mediante la absorción de la radiación de la fuente, la capa puede calentarse sin un calentamiento excesivo del sustrato de vidrio; este procedimiento puede realizarse en línea al final del procedimiento de fabricación de la capa, por ejemplo, después de la deposición de la capa por pulverización con magnetrón; este procedimiento ofrece los siguientes inconvenientes:

- 15 • coste de desarrollo muy alto para tamaños industriales y riesgos tecnológicos significativos
- el tratamiento es difícilmente homogéneo, especialmente para tamaños más grandes de los sustratos, especialmente mayores de 15 m²; riesgos de seguridad en relación con el personal que opera en la línea debido a la potencia de las radiaciones necesarias;
- 20 • el apilamiento debe ser inicialmente absorbente en la región espectral de la fuente, lo que puede requerir la aplicación de capas absorbentes adicionales. Algunas capas, especialmente de SiO₂ para aplicación antirreflejante, son transparentes a la radiación láser y no pueden, por lo tanto, calentarse por este medio;

- activación de la capa mediante un procedimiento de calentamiento más convencional, mediante radiación y/o convección, por el paso a través de un horno de calentamiento el sustrato de vidrio revestido de la capa que se va a activar; cada vidrio se calienta por separado uno después del otro, por ejemplo, en un horno de túnel; este procedimiento ofrece los siguientes inconvenientes:

- 25 • la elección del par tiempo/temperatura está en la práctica limitada por la longitud del horno que introduce restricciones para la activación de ciertas capas; por ejemplo, para activar una capa de TiO₂ con función de autolimpieza a una temperatura de 400 °C, es necesario aplicar un tiempo de recocido de al menos 30 minutos, que es demasiado largo y prohibitivo para un horno continuo;
- 30 • alto costo de instalación, considerando los elementos periféricos necesarios (en el caso de un horno fuera de línea, es decir, con almacenamiento intermedio de los sustratos) o la importante longitud de los hornos para limitar los riesgos de roturas térmicas (especialmente si el horno está en línea, es decir, realizado en continuo a continuación del depósito de la capa)

35 En estos dos tipos de procedimiento, los sustratos de vidrio que soportan la capa que se va a activar fluyen unos después de los otros en un recinto aplicando un tratamiento a cada sustrato uno después del otro. Como documentos de tecnología punta, se pueden mencionar los documentos WO2013/026817 y US 2013/0320241. Una capa de ITO afectada por la presente invención se describe particularmente en el documento EP2598455.

40 Los sustratos de vidrio comprenden una lámina de vidrio y al menos una capa para ser activada, cubriendo parcial o completamente al menos una de sus caras principales. La invención se refiere más particularmente a sustratos de vidrio de gran tamaño, especialmente con una superficie principal de al menos 4 m², o incluso al menos 10 m², o incluso al menos 15 m². Están afectados por la presente invención los sustratos de vidrio con las dimensiones de los que salen directamente de las plantas de fabricación de vidrio plano, principalmente los paneles denominados PLF (6.000 mm x 3.210 mm) y DLF (3.210 mm x 2.250 mm; 3.210 mm x 2.200 mm; etc.). El término panel se usa a menudo para designar sustratos de vidrio o láminas de vidrio de grandes dimensiones. Los sustratos de vidrio para ser activados pueden tener un espesor comprendido en el intervalo que va de 2 mm a 14 mm. La invención se refiere en primer lugar a sustratos de vidrio cortados y planos.

45 La invención se basa en el uso en discontinuo de un recinto del tipo por lotes (fuera de línea) de pequeño tamaño cuyo volumen interno, en particular, está en el intervalo que va de 20 a 200 m³, en el cual es posible colocarlo y calentar al menos una pila (sinónimo de "apilamiento") de sustratos de vidrio simultáneamente, pudiendo controlar por separado la temperatura y el tiempo durante el cual se calienta el vidrio. En un recinto, se coloca, al menos, un apilamiento de sustratos de vidrio revestidos cada uno con una capa que se va a activar, estando los diferentes sustratos de un mismo apilamiento separados por una capa intermedia de polvo que facilita su separación (es decir, su desapilamiento) después del tratamiento térmico proporcionado por el recinto.

La capa intermedia de polvo es compatible con este tratamiento térmico y es químicamente estable, especialmente

en el almacenamiento en almacén. La capa intermedia de polvo puede basarse en SiO₂, en particular como el comercializado bajo la marca SEPAROL DP. La capa intermedia de polvo puede basarse en CaCO₃ especialmente como el comercializado bajo la marca ESKAL. La capa intermedia de polvo se puede aplicar a los sustratos mediante pulverización con la ayuda de un dispositivo de espolvoreado. La capa intermedia de polvo tiene la ventaja de un D90 inferior a 400 micrómetros y preferiblemente inferior a 200 micrómetros. Así, La capa intermedia de polvo se basa generalmente en silicato o carbonato cálcico, y D90 inferior a 400 micrómetros y preferiblemente inferior a 200 micrómetros

Así, la invención se refiere, en primer lugar, a un procedimiento de activación de una capa soportada por un sustrato de vidrio que comprende el calentamiento en un recinto de un apilamiento, generalmente de varios apilamientos, varios ejemplares de sustrato de vidrio revestidos de una capa que se va a activar situada en una cara principal del sustrato de vidrio, si es necesario en las dos caras principales del sustrato de vidrio, estando dichos sustratos de vidrio separados en un mismo apilamiento por una capa intermedia de polvo. Lo que se acaba de indicar abarca la posibilidad de que el sustrato incluya varias capas para activar, encontrándose dichas capas en la misma cara o compartidas en las dos caras del sustrato de vidrio, un sustrato de vidrio que puede comprender además capas que se van a activar de naturaleza diferente. Mediante el procedimiento de la invención, la capa que se va a activar se activa sin que se modifiquen las propiedades mecánicas del sustrato de vidrio. Esto significa que el tratamiento térmico no modifica los valores, en especial, de estrés en el vidrio, ni su comportamiento a los impactos. En general, los sustratos de vidrio revestidos de la capa que se va a activar no están endurecidos térmicamente. El vidrio del sustrato de vidrio no está, generalmente, endurecido térmicamente. La capa que se va a activar se deposita, generalmente, mediante pulverización catódica con magnetrón y la activación térmica según la invención aumenta su carácter cristalino.

Por ejemplo, en el recinto se pueden colocar de 1 a 20 apilamientos de sustratos. Cada apilamiento puede comprender, por ejemplo, 2 a 30 sustratos de vidrio revestidos.

Es posible colocar al menos un apilamiento en el recinto para que los sustratos de vidrio estén en horizontal. Sin embargo, se prefiere apoyar al menos un apilamiento en el recinto de forma que los sustratos de vidrio descansen, al menos en parte, en su borde. Para hacer esto, se puede utilizar un soporte tipo caballete. En particular, el ángulo entre un apilamiento y la vertical puede estar comprendido en el intervalo que va de 0 a 10° y, preferiblemente, en el intervalo que va de 2 a 4°.

En general, los sustratos de vidrio revestidos con la capa que se va a activar son planos. El recinto se cierra después de la colocación del apilamiento en el recinto y se aplica tratamiento término cuando el recinto es fijo, y en general, cualquier apilamiento en el recinto también es fijo.

Los sustratos de vidrio apilados se calientan en el recinto según un perfil térmico que comprende un máximo de temperatura. La temperatura máxima es la más alta experimentada por el sustrato de vidrio durante el tratamiento térmico. Si es necesario, este máximo de temperatura se puede mantener permanente durante cierto tiempo, en particular al menos 0,5 horas. La temperatura máxima es inferior al punto de deformación (en francés, la menor temperatura de recocido, siendo, en francés, "temperatura de deformación" (*strain point*, en inglés) una expresión inglesa normalmente utilizada por el experto en la técnica) del vidrio contenido en el sustrato. Así, el tratamiento térmico no provoca en la hoja de vidrio contenida en el sustrato ninguna deformación irreversible no deseable, y por consiguiente no altera sus propiedades mecánicas. El experto en la técnica sabe medir la temperatura de deformación de un vidrio, en particular mediante el procedimiento de flexión descrito en la norma ASTM C598-93. Generalmente, La temperatura máxima puede ser inferior a 495 °C e incluso inferior a 450 °C. La invención se refiere en primer lugar a sustratos de vidrio cuyo vidrio tiene una temperatura de deformación superior a 495 °C.

El tratamiento térmico aplica un perfil térmico tendente a activar la capa que se va a activar. La temperatura mínima por encima de la cual debe transportarse el sustrato depende de la naturaleza de la capa que se va a activar. El tiempo durante el cual el sustrato debe calentarse por encima de una temperatura mínima depende de la naturaleza de la capa que se va a activar. La temperatura máxima del tratamiento térmico es generalmente de al menos 200 °C y de forma generalmente preferible de al menos 250 °C o si es necesario de al menos 300 °C. Cuanto más alta es la temperatura del tratamiento térmico, más corta puede ser su duración. Por ejemplo, es adecuado el tratamiento de un sustrato basado en ITO de al menos una hora a 350 °C. El rendimiento de la capa no se ve modificado por tiempos de recocido más largos por encima de la temperatura mínima. En general, el sustrato de vidrio se calienta durante al menos 0,5 horas y, preferiblemente, al menos 1 hora a una temperatura de al menos 200 °C y más habitualmente al menos 300 °C.

Para el caso en que la capa que se va a activar es del tipo ITO (que contiene generalmente de 80 % a 98 % en peso de óxido de In y 2 a 20 % en peso de óxido de Sn), el tratamiento térmico tiene por objeto cristalizar la capa y activar su dopante, que puede ser Sn, de modo que se le confiere la función de baja emisividad (*low-e*, en inglés). Para este tipo de capa (ITO), es adecuado un tratamiento térmico del sustrato de vidrio por encima de una temperatura mínima de al menos 300 °C y, preferiblemente, de al menos 350 °C. La temperatura del sustrato se mantiene por encima de esta temperatura mínima durante al menos 0,5 h, especialmente al menos 2 h. Para la activación de una capa ITO, La temperatura máxima del perfil térmico puede ser, en general, inferior a 400 °C.

En el caso en que la capa que se va a activar sea de tipo autolimpiante y comprenda óxido de titanio, el tratamiento térmico tiene por objeto la formación de la fase anatasa dentro de la capa. En este caso, es adecuado el tratamiento térmico del sustrato de vidrio por encima de una temperatura mínima de al menos 350 °C y, preferiblemente, al menos 400 °C. La temperatura del sustrato se mantiene por encima de esta temperatura mínima durante al menos 0,5 h, especialmente al menos 2 h.

La capa que se va a activar puede ser también una capa de sílice, en particular con función antirreflejante. Esta función antirreflejante puede proporcionarse, en particular, insertando en la capa un material porógeno orgánico que se elimina durante el tratamiento térmico según la invención. La porosidad así producida en la capa es el origen de la propiedad antirreflejante. En este caso, es adecuado un tratamiento térmico del sustrato de vidrio con una temperatura mínima por encima de al menos 300 °C y, preferiblemente, al menos 350 °C. La temperatura del sustrato se mantiene por encima de esta temperatura mínima durante al menos 0,5 h, especialmente al menos 2 h. Como ejemplo, se puede realizar un aumento de la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 400 °C en 9 horas, permanecer 2 horas a 400 °C, y después un descenso a la temperatura ambiente en 9 horas. Este tipo de capa se deposita ventajosamente en las dos caras principales de cada sustrato.

La capa que se va a activar también puede ser una capa de plata, en particular con función de poca emisividad. Una capa de plata realizada por pulverización catódica necesita ser calentada para aumentar su carácter cristalino y así reducir su emisividad. En este caso, es adecuado un tratamiento térmico del sustrato de vidrio por encima de una temperatura mínima de al menos 250 °C y preferiblemente al menos 300 °C. La temperatura del sustrato se mantiene por encima de esta temperatura mínima durante al menos 0,5 horas, especialmente al menos 2 horas. Preferiblemente, la temperatura máxima es inferior a 400 °C.

En el momento de la aplicación del tratamiento térmico para activar la capa, el recinto está generalmente cerrado. En el recinto, el calentamiento se realiza, generalmente, por convección de aire caliente. El aire generalmente se recicla internamente en el recinto. Es preferible realizar el aumento de la temperatura desde la temperatura ambiente hasta la temperatura máxima, observar un tiempo de permanencia a esta temperatura, y finalmente hacer descender la temperatura desde la temperatura máxima hasta la temperatura ambiente de manera controlada. Para este ascenso y este descenso, se puede usar cada vez un tiempo comprendido entre 5 y 20 horas, generalmente del orden de 10 horas. Estos largos períodos reducen el riesgo de rotura termomecánica. Existe un retraso entre la temperatura real del vidrio, dentro de un apilamiento, y la temperatura del aire caliente que rodea este apilamiento. Este retraso es del orden de 1 a 4 horas dependiendo del caso. El tiempo de permanencia a la temperatura máxima se determina así para que el conjunto de los vidrios se haya llevado hasta al menos la temperatura máxima durante un tiempo mínimo de activación, generalmente al menos 0,5 horas.

Para reducir aún más el riesgo de rotura, es preferible dar forma al borde de los sustratos antes del tratamiento térmico, es decir, pasar rápidamente un abrasivo sobre sus bordes que además y, en particular, lo redondee un poco. Este moldeado elimina los defectos que pueden dar lugar al inicio de grietas.

El sustrato de vidrio que lleva la capa que se va a activar puede comprender también al menos otra capa, para ser activada o no. Esta otra capa puede estar en la misma cara del sustrato de vidrio que la capa que se va a activar o en la otra cara. Esta otra capa puede estar, en particular, entre el vidrio del sustrato de vidrio y la capa que se va a activar. Como ejemplo, en el caso de una capa de óxido de titanio autolimpiante por activar, en primer lugar, se puede depositar una capa de SiO₂ sobre una cara principal del vidrio, y entonces, la capa de óxido de titanio se deposita sobre la capa de SiO₂. En este caso, la capa de SiO₂ puede tener, en particular, un espesor comprendido entre 5 y 100 nm. La capa de óxido de titanio puede tener un espesor comprendido entre 1 y 100 nm.

Los sustratos de vidrio se pueden apilar para formar apilamientos y después estos apilamientos pueden ser, a continuación, manipulados en formas de apilamientos con equipos estándares de fábricas y depositados sobre un soporte, especialmente del tipo caballete, siendo dicho soporte, a continuación, insertado en el recinto de calentamiento. Dos apilamientos contiguos están preferiblemente separados por una distancia de al menos un centímetro. Esta distancia sirve para una buena circulación de aire entre los apilamientos para calentar más uniformemente todos los sustratos de vidrio en el recinto. Así, la distancia entre los apilamientos de sustratos puede reducirse o agrandarse para encontrar el compromiso adecuado entre una alta capacidad de carga y una alta eficiencia de calentamiento.

Ventajosamente, los apilamientos descansan sobre un material aislante térmico, por ejemplo, del tipo de tejido de fibra de vidrio.

Preferiblemente, se evitan las temperaturas no homogéneas en el vidrio que pueden provenir de la geometría del caballete o de transferencias térmicas por los soportes debajo de los apilamientos.

El modo de calentamiento en el recinto es del tipo de flujo de aire convectivo para homogeneizar las temperaturas en la superficie de los sustratos. Este flujo de aire puede ser vertical u horizontal y tiene, preferiblemente, una dirección perpendicular a la dimensión más grande del vidrio.

Cuando el tratamiento térmico finaliza, los sustratos son retirados del recinto. Después, generalmente, son colocados en otro soporte, generalmente un caballete, para ser transportados o ser de nuevo almacenados.

En particular, la invención proporciona las siguientes ventajas:

- coste reducido del equipo,
- pocos riesgos tecnológicos,
- 5 – posibilidad de ajustar por separado la temperatura de calentamiento y el tiempo de calentamiento, en particular un tiempo de permanencia a temperatura máxima,
- necesidad de poco espacio en fábrica.

Con el fin de reducir el costo de energía del procedimiento según la invención, se puede instalar un sistema de recuperación de energía para recuperar calor durante el enfriamiento de los sustratos de vidrio.

10 Así, el procedimiento de activación según la invención puede proceder según el siguiente proceso, después de la formación de vidrio plano, cortado en paneles, eventual aplicación de una o más capas sobre al menos una cara principal de las hojas de vidrio:

- moldeado eventual de los bordes, después
- deposición de la capa que se va a activar, después
- aplicación de la capa intermedia de polvo, después
- 15 – almacenamiento en pilas, después
- colocación de las pilas en un recinto y activación según la invención, después
- almacenamiento en pilas.

20 La figura 1 muestra un recinto 1 dentro del cual está dispuesto un caballete 2 que lleva varios apilamientos 3 de sustratos de vidrio. Un espacio 4 permite que el aire circule entre dos apilamientos contiguos. Los apilamientos se mantienen en su lugar por espaciadores 5 que permiten que el aire circule.

25 La figura 2 da un ejemplo de un perfil térmico en el que pueden aplicarse a los sustratos vidrios apilados. La temperatura de un sustrato de vidrio se da en la ordenada y el tiempo en abscisas. La temperatura S_p (*Strain point*, en inglés) es la temperatura de deformación, es decir, la temperatura de recocido más baja que el perfil térmico no debe exceder, de lo contrario las propiedades mecánicas del vidrio se modificarán. En este ejemplo, se aplica una temperatura de permanencia de una duración D_p a la máxima temperatura, M_T . La capa se activa esencialmente durante la duración de la activación, D_a , durante la cual el sustrato está por encima de una temperatura mínima de activación, T_m .

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de activación de una capa soportada por un sustrato de vidrio que comprende el tratamiento térmico en un recinto de un apilamiento de varios ejemplares de dicho sustrato de vidrio, estando dichos sustratos de vidrio separados por una capa intermedia de polvo.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado por que el apilamiento comprende de 2 a 30 sustratos de vidrio.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el apilamiento descansa en el recinto al menos parcialmente en el grupo de sus sustratos.
- 10 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el apilamiento descansa sobre un caballete.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en el recinto están colocados de 1 a 20 apilamientos.
- 15 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en el recinto están colocados varios apilamientos, estando dos apilamientos contiguos separados entre sí por una distancia de al menos 1 cm.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que, durante el tratamiento térmico, el recinto es fijo y cualquier apilamiento en el recinto es fijo.
- 20 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los sustratos de vidrio son calentados a una temperatura suficientemente baja para que las propiedades mecánicas de la hoja de vidrio del sustrato de vidrio no sean modificadas.
9. Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado por que las tensiones en el vidrio y en el comportamiento a los impactos del sustrato de vidrio no son modificadas por el tratamiento térmico.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el vidrio del sustrato de vidrio no está templado.
- 25 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el tratamiento térmico comprende una temperatura máxima inferior a la temperatura de deformación del vidrio contenido en el sustrato.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el tratamiento térmico comprende una temperatura máxima inferior a 495 °C e incluso inferior a 450 °C.
- 30 13. Procedimiento según una de las dos reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la temperatura máxima es de al menos 200 °C y, generalmente, de al menos 300 °C.
14. Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado por que el sustrato de vidrio se calienta durante al menos 0,5 horas y, preferiblemente, al menos 1 hora a una temperatura de al menos 300 °C.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa que se va a activar se deposita por pulverización catódica con magnetrón, y el tratamiento térmico acrecienta su carácter cristalino.
- 35 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa que se va a activar es una capa de ITO, o una capa de óxido de titanio, o una capa de SiO₂ o una capa de plata.
17. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el calentamiento se realiza por convección de aire caliente en el recinto.
- 40 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa intermedia de polvo se basa en silicato o carbonato de calcio y D90 inferior a 400 micrómetros y, preferiblemente, inferior a 200 micrómetros.

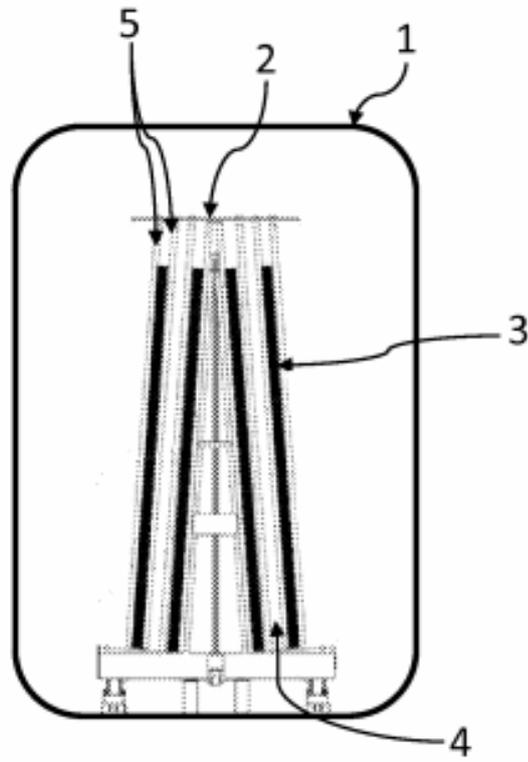


Fig 1

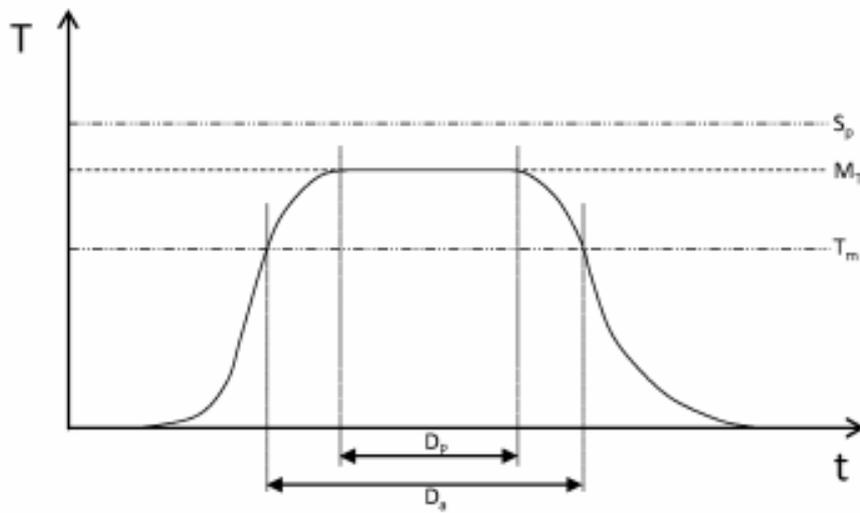


Fig 2