

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 995**

51 Int. Cl.:

**C03C 1/00** (2006.01)

**C03C 17/00** (2006.01)

**C03C 17/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.03.2010 PCT/FR2010/050408**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.09.2010 WO10103236**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2010 E 10714938 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 2406194**

54 Título: **Acristalamiento con capa sol-gel con propiedades mejoradas**

30 Prioridad:

**11.03.2009 FR 0951508**

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

**24.09.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KAMP, HANNO;  
GOLETTO, VALÉRIE;  
CHANEAC, CORINNE;  
JOLIVET, JEAN-PIERRE y  
CASSAIGNON, SOPHIE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 682 995 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**

Acristalamiento con capa sol-gel con propiedades mejoradas

5 La presente invención se refiere a métodos de depósito de capas delgadas formadas por vía líquida, denominadas también sol-gel, sobre sustratos de vidrio o similares, en concreto transparentes y de superficie uniforme, que deben presentar la calidad óptica elevada de, por ejemplo, un acristalamiento.

La expresión "capa delgada" designa aquí un espesor del orden de 10 nm a 100 µm como máximo, en concreto de 1 µm como máximo.

La calidad óptica requerida por el conjunto de capas de sustrato necesita una capa de espesor uniforme, exenta de cualquier irregularidad superficial, grieta..., de composición homogénea y transparente.

10 Se busca también principalmente una buena adhesión de la capa sobre el sustrato, así como buenas propiedades mecánicas: resistencia al arañado, a la abrasión, a la fricción...

Actualmente, el procedimiento sol-gel empleado habitualmente para realizar tales depósitos sobre diversos sustratos planos o de formas complejas (vidrio, plástico, cerámico) utiliza precursores de tipo alcóxidos metálicos en un disolvente hidroalcohólico.

15 Estos precursores son costosos.

Además, la utilización de alcohol limita las aplicaciones, y la eliminación del alcohol requiere más precauciones que la eliminación del agua.

20 Por otra parte, las composiciones mixtas homogéneas, distintas que las resultantes de un dopado, tales como Si/Al, Si/Zr... son difícilmente realizables teniendo en cuenta la diferencia de reactividad de los alcóxidos. Es necesario utilizar quelantes orgánicos para nivelar estas reactividades. Por tanto, estos compuestos orgánicos deben ser eliminados para obtener capas puramente minerales. Es por tanto difícil obtener capas densas por eliminación de compuestos orgánicos mediante tratamiento térmico introduciendo de la porosidad en la capa.

El documento EP 1293488 describe un método de depósito de capa sol-gel que utiliza una disolución acuosa de ácido silícico en medio básico.

25 Los inventores han elaborado ahora un procedimiento de formación de capas transparentes uniformes con buena adhesión sobre un sustrato, de composiciones variadas: Si, Si/Al, Si/Zr, Si/Ti..., y a partir de precursores poco costosos (silicato, sales metálicas) en un disolvente 100% acuoso. No es necesario ningún tratamiento de los desechos orgánicos.

30 A este efecto, la invención tiene como objeto un procedimiento de depósito por vía líquida de una capa sobre un sustrato, estando formada esta capa en medio ácido a partir de una disolución acuosa de ácido silícico exento de disolvente no acuoso.

35 Este procedimiento tiene una realización sencilla. Permite obtener capas con las cualidades mencionadas anteriormente y, en concreto, transparentes, de espesores uniformes, de alta calidad óptica, carentes de defectos o irregularidades en la superficie tales como grietas o similares. Estas capas tienen una excelente adhesión al sustrato y no presentan ninguna tendencia a despegarse del sustrato, pelarse, deslaminarse...

Según otras características del procedimiento de la invención:

- un compuesto de un metal distinto del ácido silícico – en concreto un compuesto de Al, Zr o Ti – se disuelve en dicha disolución acuosa;
- 40 - el procedimiento comprende una operación que consiste en incorporar en dicha disolución acuosa, un polvo, respectivamente una suspensión de un compuesto de un metal distinto del ácido silícico;
- comprende un tratamiento térmico destinado a evaporar el agua de la capa y curar la capa que se contrae y se densifica.

La invención se ilustra ahora mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

45 Este ejemplo describe los productos de partida, su preparación

- Sustrato

Se utilizan en general sustratos de vidrio Planilux de Saint-Gobain de un espesor de 2 mm. Estos se tratan previamente con una suspensión de óxido de cerio con el fin de hacer hidrófila a la superficie. Después se lavan con agua corriente, después con agua destilada y entonces con etanol antes de secarlos con aire comprimido.

- Ácido silícico

5 Se hacen pasar 400 ml de una disolución de silicato de sodio a 1 mol/l en agua sobre una columna de Amberlite IRN 77 (Rohm & Haas) acidificada previamente (HCl, 3 mol/l).

El ácido se recupera a un pH de 3 (+/- 0,2). La gravimetría revela un contenido en sílice de 1 mol/l.

Como el ácido silícico polimerizado para dar el ácido polisilícico, la disolución se hace cada vez más viscosa con el tiempo. La velocidad de polimerización depende de la temperatura y del pH. Alcanza un mínimo a pH 1,5.

10 Por debajo de pH 3, los polímeros formados son en su mayor parte lineales y transparentes, aunque por encima de este valor límite se encuentran polímeros ramificados, en forma de bolas o nudos.

- Bohemita

15 Se neutraliza una disolución de nitrato de aluminio a 0,1 mol/l en agua con NaOH a 1 mol/l en agua a un pH comprendido entre 7 y 9. Después, la suspensión se deja madurar durante una semana a 95°C. La suspensión se centrifuga (1 h a 20.000 rpm), se lava, se vuelve a centrifugar (1 h a 20.000 rpm) y se seca bajo un flujo de nitrógeno durante 48 h. Se obtienen nanopartículas de bohemita Al OOH del tamaño comprendido entre 10 y 25 nm.

- Zirconita

20 Una disolución de oxiclورو de zirconio a 0,1 mol/l en agua se deja madurar a 95°C durante una semana. Se obtiene un precipitado blanco. La suspensión se centrifuga (1 h a 20.000 rpm), se lava, se vuelve a centrifugar (1 h a 20.000 rpm) y se seca bajo un flujo de nitrógeno durante 48 h. Se obtienen nanopartículas de baddeleyita de un tamaño comprendido entre 100 y 120 nm.

Ejemplo 2: Elaboración de una capa de Si/Al mediante bohemita

a) Monocapa

25 Se mezcla una disolución de ácido silícico con un polvo de bohemita, ambos preparados como se ha descrito anteriormente.

La razón molar bohemita:ácido silícico  $\text{Si}(\text{OH})_4$  es de 0,2, la concentración de ácido es 1 mol/l y la antigüedad del ácido es de 7 días a pH 1,5 y 1°C.

30 La dispersión se realiza por tratamiento con ultrasonidos hasta que se convierte en un líquido homogéneo ligeramente turbio, sin grumos de polvo evidentes.

Entonces la capa se deposita sobre un sustrato de vidrio comercializado por el grupo Saint-Gobain con la marca Planilux, de 2 mm de espesor, por revestimiento por centrifugación (plataforma giratoria) a una velocidad de 2.000 rpm. Se efectúa un tratamiento térmico con una rampa de 5°C/min y una meseta a 500°C durante 45 min.

Se obtiene una capa de 81 nm de espesor y un índice de refracción de 1,412.

35 b) Bicapa

Se reproduce la parte a) de este ejemplo, efectuando dos depósitos consecutivos, con 5 min de reposo al aire libre y temperatura ambiente entre los depósitos.

El espesor de la capa es de 190 nm, su índice de refracción es de 1,418.

40 El análisis por MEB, DRX y RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las capas obtenidas en a) y b) de este ejemplo indica la presencia de nanopartículas cristalinas de aluminio en una matriz vítrea continua de sílice.

Ejemplo 3: Elaboración de una capa Si/Al mediante nitrato

Se mezcla el ácido silícico preparado como se ha descrito anteriormente con una disolución de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  de la misma concentración (1 mol/l en agua).

Las cantidades respectivas introducidas se eligen para obtener una razón molar  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 : \text{Si}(\text{OH})_4$  de 0,5.

45 La antigüedad del ácido es de 2 días a pH 2,8 y 1°C.

La capa se deposita entonces sobre un sustrato de vidrio comercializado por el grupo Saint-Gobain con la marca Planilux, de 2 mm de espesor por revestimiento por centrifugación a una velocidad de 2.000 rpm.

El tratamiento térmico es el mismo que en el ejemplo 2.

- 5 Se obtiene una capa de 100 nm de espesor y un índice de refracción de 1,502, cuyo análisis por MEB, DRX y RMN de <sup>29</sup>Si indica una red continua de aluminosilicato vítreo.

Las capas obtenidas en los ejemplos 2 y 3 son transparentes y uniformes. Al microscopio óptico no se observa ninguna grieta.

Ejemplo 4: Elaboración de una capa de Si/Zr por "incorporación de polvo"

- 10 Se mezcla una disolución de ácido silícico preparada como se ha descrito anteriormente con un polvo de zirconita. La dispersión se realiza por tratamiento con ultrasonidos hasta que se obtiene un líquido homogéneo ligeramente turbio, sin grumos de polvo evidentes. Entonces la capa se deposita por revestimiento por centrifugación (2.000 rpm). Comparado con la bohemita, está mucho más limitado en el contenido en polvo, situándose el límite al 10% molar.

Ejemplo 5: Elaboración de una capa de Si/Zr por "incorporación de suspensión"

- 15 Se mezcla una disolución de ácido silícico preparada como se ha descrito anteriormente con una suspensión de zirconita tal cual, antes de la centrifugación. Una redispersión es por tanto inútil. El tamaño de las partículas presentes en la capa puede estar gobernado pues por la antigüedad de la dispersión. Mediante este método, es posible incorporar asimismo partículas tan finas que es imposible una centrifugación de las mismas.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de depósito por vía líquida de una capa sobre un sustrato, caracterizado por que la capa se forma en medio ácido a partir de una disolución acuosa de ácido silícico exenta de disolvente no acuoso, a un espesor de 10 nm a 100 µm, es transparente y de espesor uniforme.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que un compuesto de un metal distinto del ácido silícico se disuelve en dicha disolución acuosa.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que comprende una operación que consiste en incorporar en dicha disolución acuosa un polvo de un compuesto de un metal distinto del ácido silícico.
- 10 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende una operación que consiste en incorporar en dicha disolución acuosa una suspensión de un compuesto de un metal distinto del ácido silícico.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende un tratamiento térmico.