

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 537**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/22** (2006.01)

**C03C 17/245** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2013** **E 13162257 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018** **EP 2647606**

54 Título: **Acristalamiento que comprende una capa a base de óxido de silicio**

30 Prioridad:

**04.04.2012 FR 1201008**

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

**18.02.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CLABAU, FRÉDÉRIC**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 700 537 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 que comprende una capa a base de óxido de silicio

La invención se refiere a un acristalamiento que incorpora un sustrato vítreo que comprende sobre al menos una parte de su superficie una capa a base de un óxido de silicio o de un oxinitruro de silicio.

5 Sin embargo, sin estar limitada a ello la invención se aplica al campo de la construcción, más particularmente cuando el sustrato va a ser destinado a un ambiente húmedo, tal como un cuarto de baño, formando el sustrato por ejemplo la pared de una cabina de ducha o una mampara o un espejo.

Se sabe que un ambiente húmedo induce una corrosión de los sustratos vítreos hasta la aparición visible de marcas blancas, y que en paralelo estos sustratos se ensucian rápidamente debido a depósitos calcáreos.

10 Con el fin de reducir la suciedad, estos sustratos vítreos están revestidos en su mayoría, de manera conocida, por capas hidrófobas. Se puede citar principalmente el vidrio comercializado con el nombre Aquacontrol® de la sociedad SAINT-GOBAIN. La solicitud de patente US 2003/0224181 describe también un acristalamiento para cabina de ducha. De manera conocida, un revestimiento hidrófobo permite al agua depositada sobre él perlar en forma de gotas. Cuando las gotas son bastante gruesas, se escurren de forma natural por gravedad sobre la superficie vertical y no dejan por tanto manchas calcáreas al secarse.

Esta tendencia de una gota de agua a deslizarse a lo largo de una pared depende directamente de la histéresis, es decir de la diferencia entre el ángulo de avance y el ángulo de retroceso formados por la gota con la superficie. Ahora bien, esta histéresis varía en función, por una parte de la rugosidad del sustrato y por otra parte de la homogeneidad de la química de su superficie.

20 Sin embargo, en presencia de agua, la superficie del vidrio se altera (se corroe) progresivamente debido a la pérdida de cationes, principalmente del tipo alcalino, presentes inicialmente en el material vítreo. Bajo el efecto de esta corrosión, la superficie vítrea va aumentando su rugosidad, perjudicando la evacuación de las gotas de agua.

Además, la migración de cationes engendra sobre un sustrato provisto de una capa hidrófoba la degradación de ésta, dejando partes de la superficie hidrófilas mientras que otras permanecen hidrófobas. Esta falta de homogeneidad química tiende igualmente a desfavorecer el deslizamiento de las gotas de agua.

25 Por tanto, es particularmente aconsejable integrar una capa de interfaz entre el sustrato vítreo y la capa funcional hidrófoba, que desempeña el papel de barrera frente a los iones alcalinos responsables de la degradación de la capa hidrófoba y de la corrosión del vidrio.

30 Como capa barrera frente a los iones alcalinos, se puede citar por ejemplo una capa de óxido de silicio o de nitruro de silicio.

Sin embargo, esta capa barrera no se deposita siempre previamente sobre los acristalamientos hidrófobos, en particular los utilizados en interior, con el fin de no encarecer los costes de fabricación del acristalamiento.

35 Además, si en el exterior la evacuación de las gotas de agua sobre un acristalamiento hidrófobo es favorecida por la presencia de un flujo de aire, tal como viento, en el interior no es así. En particular, las gotas de agua sobre una pared hidrófoba de cabina de ducha tienen tendencia en gran parte a permanecer pegadas.

Asimismo, aunque un revestimiento hidrófobo utilizado en un cuarto de baño sea apreciable para limpiar fácilmente la suciedad, es muy recomendable después de la salpicadura de agua y de la formación de gotas que se desprenden difícilmente solas, restregar el vidrio con ayuda de un rascador para dejarlo limpio y seco.

40 Sin embargo, en función de las costumbres, la acción de restregar no es sistemática, y cuando el vidrio no se restriega, las gotas de agua forman al secar depósitos calcáreos muy concentrados y visibles.

Aunque la cal se puede limpiar enseguida con productos idóneos limpiadores de tipo anticalcáreo, estos atacan sin embargo el revestimiento hidrófobo que se altera de manera conocida rápidamente con el tiempo.

45 Así, cuando la utilización de productos limpiadores conduce a la agresión del revestimiento hidrófobo, es decir lo suprime, el vidrio que no tiene capa barrera se corroe muy rápidamente con el tiempo, ocasionando un aumento de la rugosidad de su superficie. La superficie vítrea es a continuación cada vez más difícil de limpiar debido a la incrustación calcárea en la superficie que se ha vuelto rugosa.

50 Por último, los revestimientos hidrófobos no son templables, lo que obliga a depositarlos después de la etapa de temple y por consiguiente después del corte de los paneles vítreos a las dimensiones finales. Esto ocasiona evidentemente un coste suplementario e implica frecuentemente que el depósito se efectúe en los transformadores del vidrio mientras no sean necesarios equipos para ello.

En consecuencia, si un revestimiento hidrófobo es a veces útil para los acristalamientos, es poco práctico para sustratos vítreos templados, tales como los utilizados en cuartos de baño, para los que las gotas de agua no son siempre restregadas después de cada salpicadura, y que están destinados a ser limpiados frecuentemente con productos agresivos.

- 5 La invención tiene por consiguiente como objetivo proporcionar un acristalamiento que, durante su vida y su utilización, no presente los inconvenientes antes citados, en particular la acumulación de cal en su superficie, y que sea sencillo de fabricación, pudiendo mientras soportar una etapa de temple.

Según la invención, el acristalamiento que incorpora un sustrato vítreo que comprende al menos sobre una parte de su superficie una capa a base de un óxido de silicio o de un oxinitruro de silicio, se caracteriza por que la capa es única, no presentando el sustrato vítreo ninguna capa inferior ni superior apilada sobre dicha capa, y por que dicha capa consiste en una capa de  $\text{SiO}_x$  o  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , siendo  $x > 0$  e  $y > 0$ , que comprende uno o varios elementos dopantes elegidos del grupo constituido por Al, Ga o B con un porcentaje atómico, en relación con el número total de cationes presentes en dicha capa, superior al 8%.

10 Según una característica, la capa se deposita por pulverización catódica ayudada por un campo magnético (magnetron) y presenta una densidad superior al 90% de la densidad del material macizo.

Según otra característica, el porcentaje atómico del elemento dopante es al menos 10%.

En una variante de realización, el elemento dopante es boro con un porcentaje atómico de al menos 13%.

En otra variante, el elemento dopante es aluminio con un porcentaje atómico de al menos 13%.

Preferiblemente, la capa es a base de  $\text{SiO}_2$ .

20 Según la invención, la capa presenta la función anticálcarea. La capa permite limitar el depósito cálcarea con relación al vidrio sin revestir y con relación a las capas hidrófobas.

La presente capa no soporta según la invención después de su depósito ningún tratamiento suplementario que tenga como objetivo volverla hidrófila o hidrófoba. Después del depósito de la capa sobre el sustrato, su superficie presenta un ángulo de contacto siempre superior a  $20^\circ$ , más frecuentemente superior a  $25^\circ$ , incluso superior a  $30^\circ$ .

25 El ángulo de contacto está comprendido generalmente entre  $25^\circ$  y  $50^\circ$ , por ejemplo entre  $30^\circ$  y  $45^\circ$ . En el sentido de la presente invención, se designa clásicamente con el término ángulo de contacto (también denominado a veces ángulo de humectación o ángulo de unión) el ángulo que forma una gota de agua situada sobre la superficie del acristalamiento (provisto de la capa), situado en plano, con la interfaz entre el líquido y el soporte.

30 Además, presenta la ventaja de hacer de barrera frente a la migración de los iones contenidos en dicho sustrato, principalmente de tipo alcalino,  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ , y así retardar enormemente la aparición de la corrosión.

Así, la capa de la invención tiene varias funciones, anticálcarea y anticorrosión, sin necesidad de asociarla a ninguna otra capa.

35 Incluso aunque la función barrera frente a los iones alcalinos es bien conocida por la presencia de una capa de óxido de silicio, los inventores han puesto de manifiesto de manera inesperada un efecto barrera muy eficaz por la adición de un elemento dopante elegido entre Al y/o B y/o Ga, en un porcentaje atómico total superior al 8% con relación al número total de cationes. Además, los inventores han puesto de manifiesto de manera inesperada un nuevo efecto, el de oponerse al depósito de cal sin haber añadido una capa funcional.

La invención se refiere igualmente a la utilización de un acristalamiento, tal como el descrito anteriormente, dispuesto en un medio ambiente húmedo en el que se van a formar gotas de agua sobre el acristalamiento.

40 El acristalamiento se utiliza en particular como acristalamiento en cuartos de baño, principalmente para cabinas de ducha o mamparas o espejos.

La invención se describe a continuación con ayuda de al menos un ejemplo únicamente ilustrativo y de ningún modo limitativo del alcance de la invención.

45 El acristalamiento de la invención integra un sustrato vítreo que comprende una única capa de revestimiento, llamada capa anticálcarea, sobre al menos una parte de la superficie, parte destinada a ser expuesta a un medio ambiente húmedo, tal como un cuarto de baño, y más particularmente destinada a recibir salpicaduras de agua.

Según la invención, no se deposita ninguna otra capa sobre la capa anticálcarea.

El sustrato es de vidrio sodo-cálcico, con un espesor de por ejemplo 8 mm y comercializado con la referencia PLANILUX® por la sociedad depositante.

Según la invención, la capa única de revestimiento anticalcáreo comprende un óxido de silicio  $\text{SiO}_x$ , preferiblemente  $\text{SiO}_2$ , o un oxinitruro de silicio  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , siendo  $x > 0$  e  $y > 0$ .

5 Dicha invención comprende además uno o varios elementos dopantes elegidos del grupo constituido por aluminio (Al), galio (Ga) o boro (B) con un porcentaje atómico con relación al número total de cationes que es superior al 8%, preferiblemente superior al 10%, por ejemplo del orden del 13%, incluso 18%.

El porcentaje óptimo podrá ser diferente según el tipo de dopante.

Como ejemplo, la capa está constituida por  $\text{SiO}_2:\text{Al}$ , con 13% de aluminio.

De manera convencional, la capa anticalcárea se obtiene en un recinto de pulverización catódica ayudado por un campo magnético (magnetron).

10 Por ejemplo, dos objetivos de los que uno es de  $\text{SiO}_2$  y el otro de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  constituyen los cátodos y son pulverizados conjuntamente por un plasma de argón gaseoso en el recinto. Antes del depósito, se efectúa un vacío en el recinto hasta alcanzar un valor residual de 0,5 milipascal (mPa).

El procedimiento relativo a los caudales y presiones del gas que sirve para la pulverización de los objetivos, así como la potencia aplicada sobre cada uno de los objetivos no será descrito más pues es bien conocido.

15 El sustrato vítreo así revestido se puede someter a un procedimiento de temple.

Según la invención, el sustrato vítreo así revestido por su única capa es utilizable tal cual.

Los inventores han puesto de manifiesto de manera inesperada su función esencial de lucha contra el depósito calcáreo.

20 En un ejemplo de realización en el que se compara con un acristalamiento del estado de la técnica, se expuso un acristalamiento de la invención y un acristalamiento revestido con una capa hidrófoba a una salpicadura de agua del grifo dos veces al día durante dos meses.

El sustrato vítreo del acristalamiento de la invención y del de referencia, de tipo conocido, tenían la misma naturaleza.

25 El acristalamiento de referencia presentaba un revestimiento hidrófobo usual, en este caso un vidrio comercializado con la marca Aquacontrol® de la sociedad depositante.

El acristalamiento de la invención comprendía una capa de  $\text{SiO}_2:\text{Al}$  de 80 nm de espesor, con 10% de aluminio.

Las figuras 1a y 1b ilustran dos fotografías tomadas al final del ensayo, después de los dos meses de exposición, del acristalamiento de la invención y del acristalamiento de referencia hidrófobo, no habiendo sido limpiados nunca los dos acristalamientos.

30 Es claramente visible que el depósito calcáreo es mucho menos importante sobre el acristalamiento de la invención (figura 1a) que sobre el acristalamiento de referencia hidrófobo (figura 1b).

35 Los inventores han puesto de manifiesto que la capa anticalcárea de la invención a base de  $\text{SiO}_2$  resulta particularmente eficaz contra el depósito calcáreo, pues este material genera para las gotas de agua un ángulo de contacto que aumenta muy poco con el tiempo, permitiendo un deslizamiento de agua en forma de película. Este no es el caso de los revestimientos hidrófobos, ni de otras capas inorgánicas densas que podrían ser utilizadas como capas barreras frente a los iones alcalinos.

40 En efecto, si bien todas las capas inorgánicas presentan un carácter hidrófilo después de la limpieza, la contaminación generada por los compuestos orgánicos volátiles presentes en el aire ambiente induce un aumento progresivo de la hidrofobia. Ahora bien, como se deduce de las curvas de la figura 2 que ilustran en el transcurso del tiempo la evolución del ángulo de contacto en función de la naturaleza del material que recubre un vidrio, el material con  $\text{SiO}_2$  se contamina poco con el tiempo con relación a otros materiales, tales como por ejemplo  $\text{ZrO}_2$  o  $\text{TiO}_2$ .

La capa anticalcárea a base de  $\text{SiO}_2$  es en consecuencia particularmente adecuada.

45 Muy ventajosamente, además de su función anticalcárea, por la naturaleza de su material, a base de óxido de silicio o de oxinitruro de silicio dopado con Al y/o Ga y/o B, la capa de la invención forma una capa barrera frente a los iones alcalinos, evitando que se corroa el vidrio y conservando así con el tiempo su superficie.

El porcentaje del elemento dopante presenta igualmente su importancia.

Los inventores han puesto de manifiesto que porcentajes inferiores, en particular 8%, no eran suficientes para luchar en el tiempo contra la migración de los iones alcalinos y evitar en consecuencia la corrosión del vidrio.

## ES 2 700 537 T3

Las figuras 3 y 4 muestran por los métodos clásicos de espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS), perfiles de la concentración de iones sodio (Na) para diferentes naturalezas de capas barrera desde la superficie hasta el sustrato vítreo según la secuencia, y después de calentamiento a 600°C durante una hora:

superficie/AZO (200 nm)/SiO<sub>2</sub>:X (100 nm)/vidrio, siendo X el elemento dopante

- 5 Este ensayo realizado para visualizar la progresión de los iones alcalinos, principalmente durante el temple, a través de capas barrera distintas depositadas sobre el vidrio, utiliza necesariamente una capa superior idéntica a todas las capas barrera (en la presente memoria AZO). En efecto, cada material para el que se mide la concentración de iones sodio influye en el índice de pulverización de estos iones, y por tanto no es posible comparar directamente dos concentraciones en capas barrera diferentes. La capa funcional es en la presente invención una capa de tipo AZO, constituida por ZnO dopado con aluminio al 2% atómico.

10 La figura 3 se refiere a capas barrera de SiO<sub>2</sub>:Al según los porcentajes de aluminio de 0% (referencia), 4%, 8% y 18% con relación al número total de cationes presentes en dichas capas.

La figura 4 se refiere a capas de SiO<sub>2</sub>:B según los porcentajes de boro de 0% (referencia), 4,5% y 13% con relación al número total de cationes presentes en dichas capas.

- 15 En estas figuras, se puede ver que la capa de AZO dispuesta en la superficie del apilamiento está mucho más protegida de los iones alcalinos en el caso en el que la capa barrera de óxido de silicio comprenda una gran cantidad de aluminio o boro según la invención, en particular contenidos atómicos de aluminio o boro de más del 8%, tales como respectivamente 18 o 13%, con relación al número total de cationes presentes en dichas capas barrera.

- 20 En consecuencia, la capa de la invención constituye muy ventajosamente una capa anticlástica y una capa barrera frente a los iones alcalinos, sin necesidad de revestirla de una capa funcional. Es particularmente adecuado un óxido de silicio o un oxinitruro de silicio pues no se salifican al contacto con el aire y generan la propiedad hidrófila sin alterarse con el tiempo.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Acristalamiento que incorpora un sustrato que comprende sobre al menos una parte de su superficie un revestimiento a base de un óxido de silicio o de un oxinitruro de silicio, caracterizado por que dicho revestimiento está constituido por una única capa, no presentando el sustrato vítreo ninguna capa inferior ni superior apilada sobre dicha capa única, y por que dicha capa consiste en una capa de  $\text{SiO}_x$  o  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , siendo  $x > 0$  e  $y > 0$ , que comprende uno o varios elementos dopantes elegidos del grupo constituido por Al, Ga o B con un porcentaje atómico con relación al número total de cationes presente en dicha capa superior al 8%.
2. Acristalamiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el porcentaje atómico del elemento dopante es al menos 10%.
- 10 3. Acristalamiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el elemento dopante es boro con un porcentaje atómico de al menos 13%.
4. Acristalamiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el elemento dopante es aluminio con un porcentaje atómico de al menos 13%.
- 15 5. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa es a base de  $\text{SiO}_2$ .
6. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa presenta la función anticalcárea.
7. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa hace de barrera frente a la migración de los iones contenidos en dicho sustrato, principalmente de tipo alcalino,  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ .
- 20 8. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que presenta una superficie cuyo ángulo de contacto es superior a  $20^\circ$ , preferiblemente superior a  $25^\circ$ .
9. Utilización de un acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para un acristalamiento dispuesto en un medio ambiente húmedo en el que se van a formar gotas de agua sobre el acristalamiento.
- 25 10. Utilización de un acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, como acristalamiento para cuartos de baño, en particular para cabinas de ducha o mamparas o espejos.



Fig. 1a

Fig. 1b

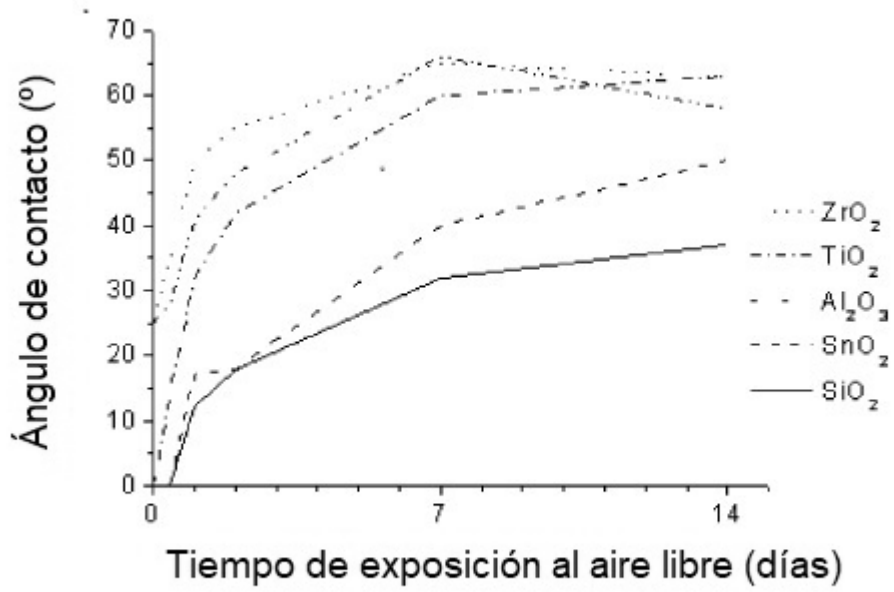


Fig. 2

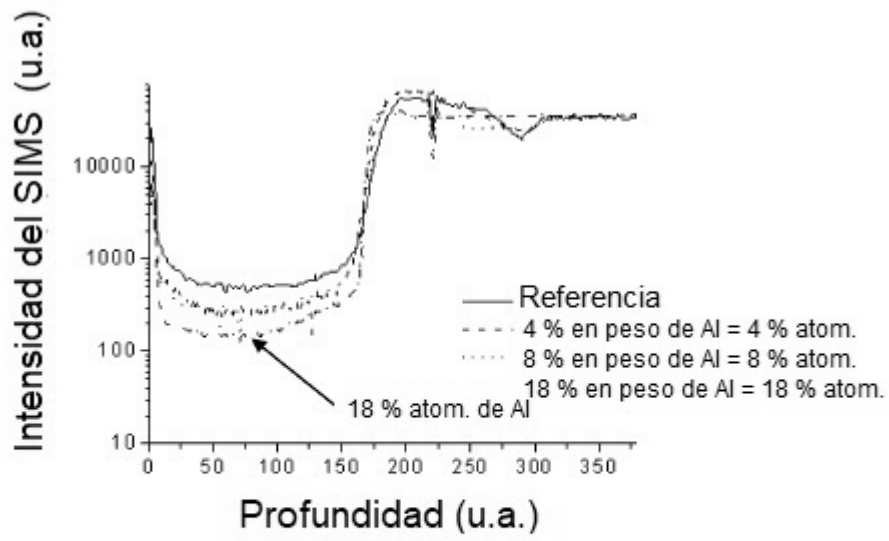


Fig. 3

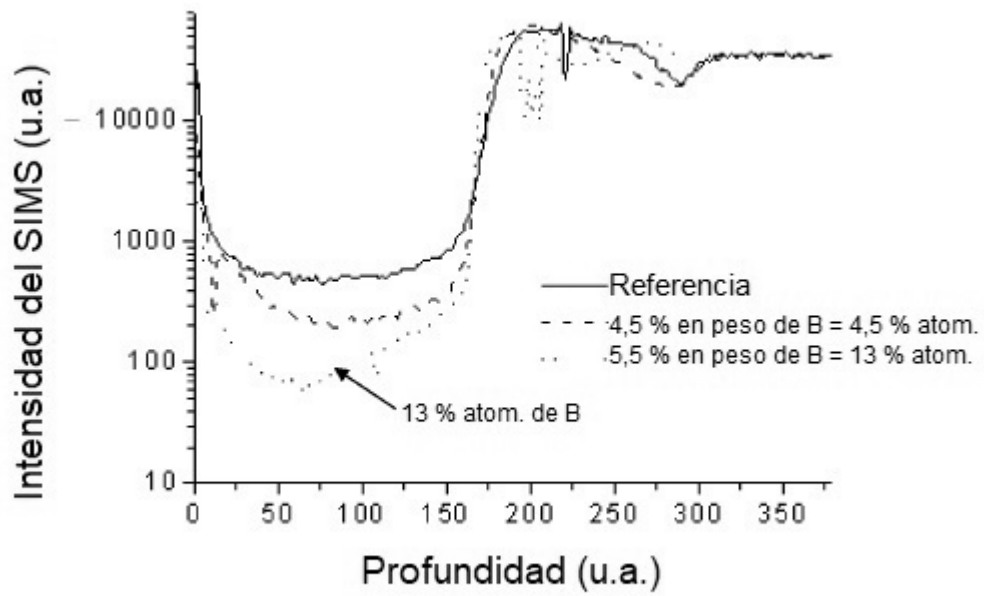


Fig. 4