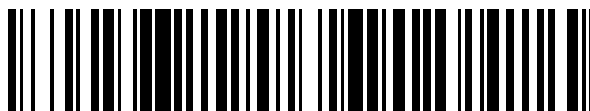


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 681**

51 Int. Cl.:

**B32B 17/10** (2006.01)

**C03C 17/00** (2006.01)

**C03C 17/36** (2006.01)

**H05B 3/84** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2015** **PCT/FR2015/053508**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016** **WO16097579**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2015** **E 15821123 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019** **EP 3233480**

54 Título: **Sustrato de vidrio provisto de tiras conductoras de cobre**

30 Prioridad:

**18.12.2014 FR 1462758**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.10.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RANO, SIMON;**  
**BRIQUET, CLÉMENT y**  
**BEYRLE, ANDRÉ**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 726 681 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

Sustrato de vidrio provisto de tiras conductoras de cobre

La presente invención se refiere al campo de los sustratos de vidrio en los cuales se depositan por serigrafía tiras conductoras de cobre. Estos sustratos encuentran aplicaciones especialmente en el campo de los automóviles y más particularmente para los cristales de calefacción.

En los procesos actuales de serigrafía sobre vidrio, los hilos conductores se fabrican a partir de un esmalte de plata. Este esmalte contiene al menos una resina, sinterizado de vidrio, cristales, polvos y/o copos de plata de tamaño micrométrico y al menos un disolvente. Se presenta en forma de una pasta que tiene una cierta viscosidad, lo cual le permite generalmente ser serografiado sobre el sustrato con la ayuda de un tamiz. Una vez depositado, el esmalte se seca posteriormente a 150°C aproximadamente y después se cuece al aire a una temperatura entre 550°C y 700°C durante un tiempo que varía de 2 a 10 minutos. El esmalte cocido de esta manera se encuentra en forma sólida. Los terminales de contactos pueden soldarse para permitir la alimentación eléctrica de los hilos conductores. Este proceso es el integrado más a menudo en el proceso de formación de vidrio. Los hilos conductores de plata formados de esta manera tienen normalmente un espesor entre 3 y 30 µm.

En los cristales con red de calentamiento, una serie de tiras estrechas (también denominadas "pistas") de resistencia se serigrafían en la superficie de una hoja de vidrio, antes de las operaciones de doblado y/o temple, de modo que la cocción de la composición conductora de la electricidad se efectúa durante las operaciones de configuración. La composición conductora de la electricidad está hecha de una suspensión pastosa de plata metálica y un sinterizado (es decir, de un vidrio de bajo punto de fusión) en un aglutinante orgánico. Estas tiras de resistencia desembocan en tiras colectoras más amplias, ubicadas cerca de los bordes del cristal. Estas tiras colectoras, también denominadas barras ómnibus, o "busbar" según la terminología anglosajona corrientemente utilizada, generalmente están hechas de una composición idéntica a la de las tiras de resistencia y se depositan al mismo tiempo y de la misma manera. Los conductores de corriente se sueldan a continuación a estas tiras colectoras. Los fabricantes exigen que estos colectores no excedan de una determinada temperatura, lo que requiere que tengan anchuras suficientemente grandes así como espesores suficientes y por consiguiente necesitan cantidades relativamente grandes de plata. Ahora bien la plata es un metal bastante raro y especulativo. Hoy en día, su precio por kilo se encuentra en torno a 450 €, pero ha llegado a subir hasta 850 €, por ejemplo en 2012. Ahora bien, el precio de la pasta conductora está directamente relacionado con el precio de la plata ya que este componente es el constituyente esencial. De hecho, una pasta de esmalte de plata comprende entre 60% y 88% en peso de plata. Por lo tanto, se busca limitar la cantidad de plata y el objetivo de la presente invención es sustituir completa o parcialmente la plata por otro metal menos costoso pero que tenga buenas propiedades conductoras. La plata también tiene la propiedad de soportar tratamientos a alta temperatura. Durante la formación de un cristal, la pasta se cuece a una temperatura de 550°C a 630°C para un vidrio laminado y a una temperatura de 610°C a 700°C para un vidrio templado. Por otra parte, los hilos conductores deben poder asegurar un calentamiento durante al menos 10 años, duración de vida mínima de un vehículo, mientras se que está sometido a corrosión así como a importantes variaciones de temperatura que generalmente pueden oscilar entre -40°C y 105°C. Es por consiguiente necesario sustituir la plata por un metal que resista estas mismas condiciones.

El cobre es un metal barato (costo de menos de 10 € por kilo) que tiene excelentes propiedades de conducción, comparables a las de la plata, pero que de ninguna manera garantiza a lo largo del tiempo cuando está expuesto al aire ambiente. Por otra parte, el cobre es un metal con propiedades de resistencia a la corrosión casi nulas cuando la temperatura excede de 300°C, o cuando se coloca en ambiente ácido o básico. Si las pastas de cobre se utilizan de manera muy corriente en el sector de la electrónica, por ejemplo para circuitos impresos o condensadores de cerámica, éstas se cuecen sistemáticamente en atmósfera inerte o incluso reductora durante alrededor de 20 minutos. En el campo del automóvil o de la construcción, cuando los paneles de vidrio utilizados son de grandes dimensiones y requieren una conformación particular, no se puede prever el uso de hornos de atmósfera controlada, especialmente por razones de coste.

La presente invención propone un cristal que comprende hilos conductores o colectores eléctricos de cobre, que resisten altas temperaturas y corrosión, y también el proceso de fabricación de dicho cristal.

El cristal según la invención comprende al menos una hoja de vidrio provista en una de las caras de una red eléctrica constituida por tiras de resistencia y tiras colectoras, en la que al menos una parte de una cara comprende al menos una tira obtenida a partir de una composición conductora de la electricidad que comprende una pasta de plata, estando dicha tira en contacto con otra tira obtenida a partir de una composición conductora de la electricidad que comprende una pasta de cobre, comprendiendo dicha otra tira obtenida a partir de una composición conductora de la electricidad una pasta de cobre que está totalmente recubierta con una capa protectora de esmalte.

Las tiras que comprenden la composición conductora de la electricidad de pasta de cobre están recubiertas con una capa de esmalte, que asegura la protección contra la oxidación y corrosión. El esmalte es una pasta que comprende un sinterizado de vidrio, opcionalmente pigmentos inorgánicos y un medio a menudo a base de resina y disolvente, que permite la puesta en suspensión de partículas inorgánicas presentes y la capacidad de procesamiento en el estado líquido. El pigmento inorgánico utilizado frecuentemente en el campo del automóvil es un pigmento negro basado en espinelas de cromo-cobre, cobre, espinelas de cobre-manganeso o incluso espinelas de hierro-manganeso.

- El medio se consume durante la cocción del esmalte y el sinterizado de vidrio va a permitir asegurar la fijación al sustrato y una buena resistencia mecánica del esmalte. El esmalte utilizado para recubrir la composición conductora de la electricidad de pasta de cobre es un esmalte rico en sinterizado de vidrio, y opcionalmente incoloro: contiene más de 50% en peso de sinterizado de vidrio, y de 0 a 30% de pigmento. Ventajosamente, el contenido de pigmento en este esmalte protector es menor que o igual al 15% en peso. La tira que se obtiene a partir de la composición conductora de la electricidad de cobre debe beneficiarse de una protección completa por la capa de esmalte. Las partes superiores y laterales de esta tira deben protegerse.
- El contacto entre las dos tiras conductoras, una obtenida a partir de una composición de pasta de cobre y la otra a partir de una composición de pasta de plata, se hace en los extremos de la tira de pasta de cobre. De hecho, si la tira de cobre está completamente recubierta por una capa de esmalte, se vuelve eléctricamente inaccesible. Es necesario que al menos se haga un contacto entre la tira de cobre y la tira de plata antes de que la tira de cobre se encapsule completamente en la capa de esmalte.
- Ventajosamente, la capa protectora de esmalte recubre toda la tira de cobre y una parte de la tira de plata.
- Según una realización del cristal según la invención, para asegurar un buen contacto entre las dos tiras de diferente material, la tira obtenida a partir de la composición conductora de la electricidad que comprende la pasta de plata se recubre parcialmente con la tira obtenida a partir de la composición conductora de la electricidad que comprende la pasta de cobre. Por lo tanto, la capa protectora de esmalte que recubre la tira de cobre también recubre parcialmente la tira de plata. De esta manera, la zona de contacto entre el cobre y la plata es recubierta por la capa protectora de esmalte. Esta realización permite proteger el cobre en toda su superficie y enmascarar la interfase entre las dos tiras, que puede estar sometida a defectos visuales debidos a la internigración de la plata y el cobre.
- Según otra realización, la tira de plata puede recubrir parcialmente la tira de cobre.
- Según una realización del cristal según la invención, la tira de plata y/o la tira de cobre pueden colocarse sobre una capa de esmalte depositada sobre la hoja de vidrio. De esta manera, las tiras se encuentran completamente enmascaradas y ya no son visibles. La presencia de esta capa de esmalte depositada en la hoja de vidrio permite ventajosamente una mejor adherencia de las tiras obtenidas a partir de las pastas conductoras de la electricidad. La composición de esta capa de esmalte depositada directamente sobre la hoja de vidrio puede ser idéntica a o diferente de la composición de la capa protectora de esmalte.
- La composición conductora de la electricidad que comprende la pasta de cobre comprende entre 70% y 90% en peso de polvo de cobre. El contenido de sinterizado de vidrio de esta composición ventajosamente inferior al 15% en peso. Si la tira de cobre no se encuentra en contacto directo con la hoja de vidrio sino que se deposita sobre una capa de esmalte como se describió anteriormente, puede preverse que la composición conductora de la electricidad que comprende la pasta de cobre esté exenta de sinterizado de vidrio.
- La composición conductora de la electricidad que comprende la pasta de cobre también comprende entre 10% y 20% de medio, que también se consumirá durante los tratamientos térmicos.
- La composición conductora de la electricidad que comprende la pasta de plata comprende entre 70% y 90% en peso de polvo de plata. El contenido de sinterizado de vidrio de esta composición ventajosamente es menor al 15% en peso.
- Los espesores de las diferentes capas se miden en el producto acabado, después del secado y cocción del esmalte o las pastas utilizadas. El espesor de la tira de cobre se encuentra entre 5 y 50  $\mu\text{m}$  y preferentemente entre 5 y 30  $\mu\text{m}$ .
- La capa protectora de esmalte que recubre la tira que comprende la pasta de cobre tiene un espesor, medido después de la cocción, comprendido entre 5 y 40  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 10 y 30  $\mu\text{m}$ .
- Una parte de al menos una de las caras del cristal según la invención comprende tiras colectoras y/o tiras de resistencia obtenidas a partir de la composición conductora de la electricidad a base de pasta de cobre y recubiertas con la capa protectora de esmalte.
- Preferiblemente, las tiras de resistencia de cobre se depositan directamente en la hoja de vidrio y se recubren con una capa protectora de esmalte libre de pigmentos.
- El cristal según la presente invención puede ser un vidrio templado o un vidrio laminado. En el caso de un vidrio templado, la cara de la hoja de vidrio que comprende la red eléctrica será la cara interna de la hoja de vidrio. En el caso de un vidrio laminado que comprende al menos dos hojas de vidrio, las caras que comprenden la red eléctrica son preferentemente las caras 2, 3 o 4 si se considera que la cara 1 es la cara exterior del vehículo.
- La presente invención también se relaciona con un procedimiento de fabricación de un cristal como se describió anteriormente. El procedimiento comprende las etapas siguientes:
- depósito de una capa de pasta de plata en al menos una parte de al menos una de las caras de la hoja de vidrio para formar una tira,

- depósito de una capa de pasta de cobre para formar otra tira,

realizándose las etapas de depósito de modo que al menos haya una zona de contacto entre las dos capas, después

- depósito de una capa protectora de esmalte sobre toda la capa de pasta de cobre, y

5 - cocción de todas las capas depositadas a una temperatura comprendida entre

550°C y 700°C, al aire, durante 2 a 10 minutos.

10 Las etapas de depósito de las capas de pasta de plata y la capa de pasta de cobre pueden llevarse a cabo en cualquier orden. De manera preferida, las etapas de depósito de diferentes capas se llevan a cabo por serigrafía. La serigrafía es una técnica de depósito bien conocida que utiliza una pantalla de serigrafía, que consiste de una tela en la cual el motivo a imprimir se reproduce y una rasqueta que permite aplicar una fuerza de corte suficiente para hacer pasar la composición pastosa a través de las mallas de la pantalla por las aberturas correspondientes al motivo a imprimir, y de esta manera depositarla sobre el soporte. La pantalla de serigrafía debe tener una abertura de malla compatible con el tamaño de las partículas contenidas en las composiciones de las pastas. Los hilos que forman la pantalla pueden ser hilos de acero o de material polimérico, por ejemplo de poliéster. El número de hilos por centímetro varía en general de 34 a 200 y su diámetro varía entre 27 y 100  $\mu\text{m}$ .

15 Con la salvedad de los límites granulométricos y reológicos de la pasta a depositar, también es posible prever las etapas de depósito de las diferentes capas por un procedimiento de impresión digital. Se hará mención, por ejemplo, de la técnica de chorro de esmalte que permite realizar depósitos de precisión y obtener una resolución similar a la de una impresión por serigrafía.

20 También es posible depositar las capas y especialmente la capa de pasta de cobre y/o la capa protectora de esmalte mediante una técnica de pulverización. La tira de cobre está completamente encapsulada en una capa protectora de esmalte. Una de las ventajas de la invención especialmente es poder llevar a cabo el depósito de las capas de cobre con técnicas menos precisas que la serigrafía o la impresión digital.

25 Las etapas para depositar las capas de pasta de cobre y/o plata pueden llevarse a cabo para formar patrones impresos en la parte de la hoja de vidrio en la cual se realizan.

La etapa de cocción de las capas depositadas se lleva a cabo al aire. El procedimiento según la presente invención permite evitar la necesidad de llevar a cabo el tratamiento térmico en atmósfera controlada, lo que requeriría el uso de hornos específicos. El cobre, protegido por la capa de esmalte, no sufre oxidación, o muy poca, durante la etapa de cocción.

30 El procedimiento según la invención puede comprender una etapa de depósito de una capa de esmalte en la cara de la hoja antes del depósito de las capas de cobre y/o plata. Esta capa de esmalte comprende entonces uno o más sinterizados de vidrio para permitir la adherencia a la hoja de vidrio y un pigmento opacificador con el fin de enmascarar el apilamiento conductor.

35 El procedimiento según la invención permite obtener capas de cobre que tienen resistencias comparables a las de la plata. Durante las pruebas de envejecimiento, las tiras de cobre protegidas por una capa de esmalte no se dañan.

40 El cristal según la presente invención puede tener aplicaciones en todos los campos donde se aplique plata al vidrio, por sus propiedades de conducción eléctrica. Una parte de la plata puede reemplazarse por cobre. Se hará mención, por ejemplo, a las redes de descongelación de cristales de vehículos: ventajosamente las barras conductoras pueden ser de cobre, siempre que las tiras de cobre se recubran con una capa protectora de esmalte. También puede preverse reemplazar las barras colectoras de alimentación de parabrisas calefactores, sensores de lluvia o antenas por un depósito de cobre.

El cristal según la invención puede encontrar aplicaciones en diversos campos. Se puede mencionar, por ejemplo, los calefactores radiantes, hornillos, las placas de inducción, los calienta platos o los colectores fotovoltaicos.

45 De esta manera, el cristal según la invención es de tal forma que una parte de su cara comprende tiras colectoras o tiras de resistencia obtenidas a partir de la composición conductora de la electricidad a base de pasta de cobre y recubiertas con la capa protectora de esmalte. Preferiblemente, las tiras de resistencia de cobre se depositan directamente sobre la hoja de vidrio y se recubren con una capa protectora de esmalte exenta de pigmentos. De hecho, estas tiras de resistencia generalmente son más delgadas que las tiras conductoras y puede ser estéticamente ventajoso recubrirlas con una capa de esmalte incoloro.

50 La presente invención también se refiere a parabrisas calefactores, sensores de lluvia, antenas, calentadores radiantes, placas de inducción, calientaplatos o colectores fotovoltaicos que comprenden un cristal como se describió anteriormente.

Las figuras 1 a 4 ilustran la invención y representan secciones transversales de vidrios según la presente invención.

- En la figura 1, la hoja de vidrio (1) está recubierta con una tira de plata (4) y una tira de cobre (2). Estas dos tiras están depositadas directamente en la hoja de vidrio. La tira de plata se deposita primero, y en segundo lugar se deposita la tira de cobre para recubrir parcialmente la tira de plata. Toda la tira de cobre (2) se recubre por una capa (3) protectora de esmalte. Esta capa (3) también se extiende sobre una parte de la tira de plata (4) para crear una zona (6) de recubrimiento de esmalte en la zona (7) de contacto entre la tira de plata y la tira de cobre. Esta configuración permite dejar una parte de la tira de plata sin recubrir por la capa (3) de esmalte. Esta es la zona (5) que forma la zona de soldadura de las terminales de contacto. Normalmente, estas terminales se sueldan en una sola capa de plata. A pesar del apilamiento de dos capas serigrafiadas (tira de cobre y esmalte protector), la zona de soldadura permanece similar a la que se encuentra en las redes eléctricas habituales, es decir, que sólo comprenden tiras obtenidas a partir de una composición conductora de la electricidad de pasta de plata.
- En la figura 2, la hoja de vidrio (1) también se recubre con una tira de plata (4) y con una tira de cobre (2) y la tira de cobre (2) es la que se deposita primero. La tira de plata (4) se deposita a continuación y recubre parcialmente la tira de cobre. La parte de la tira de cobre no recubierta por la tira de plata, se protege a continuación con la capa protectora de esmalte.
- La figura 3 representa la sección transversal de un cristal en cuya cara se deposita una capa de esmalte (8). Las tiras de cobre (2) y de plata (4) se depositan con la misma configuración que la descrita en la figura 1, directamente sobre una capa de esmalte (8). La capa protectora de esmalte (3) se deposita sobre la tira de cobre, que de esta manera se encuentra completamente encapsulada y no es visible en el cristal. La zona de soldadura (5) sigue siendo fácilmente accesible y está formada solamente por la tira de plata (4).
- La figura 4 representa la sección transversal de un cristal en cuya cara se deposita una capa de esmalte(8), las tiras de cobre y plata se depositan según la misma configuración como la descrita en la figura 2.
- La capa (8) de esmalte es una capa que comprende necesariamente al menos un sinterizado de vidrio para permitir una buena adherencia al vidrio.

## REIVINDICACIONES

1. Cristal que comprende al menos una hoja de vidrio provista en una de las caras de una red eléctrica formada por tiras de resistencia y tiras colectoras, caracterizado porque al menos una parte de una cara comprende al menos una tira obtenida a partir de una composición conductora de la electricidad que comprende una pasta de plata, estando dicha tira en contacto con otra tira obtenida a partir de una composición conductora de la electricidad que comprende una pasta de cobre, comprendiendo dicha otra tira obtenida a partir de una composición conductora de la electricidad una pasta de cobre que está completamente recubierta de una capa protectora de esmalte.
2. Cristal según la reivindicación precedente, caracterizado porque el contacto entre las tiras de cobre y plata se hace en los extremos de la tira obtenida a partir de la composición conductora de la electricidad que comprende la pasta de cobre.
3. Cristal según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la tira de cobre recubre parcialmente la tira de plata.
4. Cristal según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la tira de plata recubre parcialmente la tira de cobre.
5. Cristal según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la tira de cobre y/o la tira de plata se colocan sobre una capa de esmalte depositada sobre la hoja de vidrio.
6. Cristal según la reivindicación precedente, caracterizado porque la composición conductora de la electricidad a base de cobre comprende entre el 70% y el 90% en peso de polvo de cobre y menos del 15% en peso de sinterizado de vidrio.
7. Cristal según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el espesor de la tira que comprende la pasta de cobre, medido después de la cocción, está comprendido entre 5 y 50  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 5 y 30  $\mu\text{m}$ .
8. El Cristal según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa protectora de esmalte que cubre la tira de cobre tiene un espesor, medido después de la cocción, comprendido entre 5 y 40  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 10 y 30  $\mu\text{m}$ .
9. Cristal según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque una parte de al menos una de las caras comprende tiras colectoras y/o tiras de resistencia obtenidas a partir de la composición conductora de la electricidad a base de pasta de cobre y recubiertas con la capa protectora de esmalte.
10. Cristal según la reivindicación 9, caracterizado porque, las tiras de resistencia de cobre se depositan directamente sobre la hoja de vidrio y se recubren con una capa protectora de esmalte sin pigmento.
11. Procedimiento de fabricación de un cristal según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende las etapas siguientes:
  - depósito de una capa de pasta de plata sobre al menos una de las caras de la hoja de vidrio para formar una tira,
  - depósito de una capa de pasta de cobre para formar otra tira,
  - realizándose las etapas de depósito de modo que haya al menos una zona de contacto entre las dos capas, después
  - depósito de una capa protectora de esmalte sobre toda la capa de pasta de cobre, y
  - cocción de todas las capas depositadas a una temperatura comprendida entre 550°C y 700°C, al aire, durante 2 a 10 minutos.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque al menos una de las etapas de depósito se lleva a cabo por serigrafía.
13. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque al menos una de las etapas de depósito se lleva a cabo por impresión digital.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque comprende una etapa anterior de depósito de una capa de esmalte sobre la cara de la hoja de vidrio en la que se llevaran a cabo las etapas de depósito de las capas de pasta de cobre y/o plata.
15. Parabrisas calefactores, sensores de lluvia, antenas, radiadores calefactores, placas de inducción, calentaplatos o colectores fotovoltaicos caracterizados que comprenden un cristal según una de las reivindicaciones 1 a 10.

