(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 745 005**

(51) Int. CI.:

***C03C 17/22*** (2006.01)
***C03C 21/00*** (2006.01)
***C03C 23/00*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.05.2008 PCT/US2008/006753**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2009 WO09014577**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2008 E 08767917 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 2181075**

(54) Título: **Método para fabricar vidrio que incluye un tratamiento de superficie con cloruro de aluminio en el, o justo antes del, horno lehr de recocido**

(30) Prioridad:

**23.07.2007 US 878318**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**27.02.2020**

(73) Titular/es:

**GUARDIAN EUROPE S.À.R.L. (50.0%)**
**Atrium Business Park, Extimus Building, 19, rue du Puits Romain**
**8070 Bertrange, LU y**
**GUARDIAN GLASS, LLC (50.0%)**

(72) Inventor/es:

**DISTELDORF, BERND y**
**DEN BOER, WILLEM**

(74) Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

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

Método para fabricar vidrio que incluye un tratamiento de superficie con cloruro de aluminio en el, o justo antes del, horno lehr de recocido

Esta invención se refiere a un método para fabricar vidrio silico-sodo-cálcico. En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, durante el proceso de fabricación de vidrio, tras la etapa donde se forma y flota la lámina de vidrio sobre un material fundido (p. ej., baño de estaño), una(s) superficie(s) principal(es) del vidrio se trata(n) con cloruro de aluminio (p. ej., $AlCl_3$) en el, o justo antes del, horno Lehr de recocido. El tratamiento con cloruro de aluminio en un proceso en línea con patrón (a diferencia de un proceso de flotado) también puede llevarse a cabo en el, o justo antes del, horno Lehr de recocido. El tratamiento con cloruro de aluminio en el, o justo antes del, horno Lehr de recocido, sea en un proceso de fabricación de vidrio por flotación o en línea con patrón, es ventajoso en el sentido de que permite que el tratamiento se lleve a cabo a una temperatura del vidrio deseable y permite unas funciones de escape en el, o cerca del, horno Lehr de recocido para eliminar los subproductos del tratamiento de un modo eficiente. Dichos vidrios fabricados de este modo son útiles, por ejemplo y sin limitación, en aplicaciones de vidrio de ventana, aplicaciones de células solares, aplicaciones de vidrio de mobiliario, y/o aplicaciones de vidrio de pantallas.

**Antecedentes de la invención**

En un proceso convencional de fabricación de vidrio de línea de flotado, los materiales de carga de vidrio se calientan en un horno o fundidor para conformar un vidrio fundido. El vidrio fundido se vierte sobre un baño de material fundido tal como estaño (baño de estaño), en donde el vidrio fundido se conforma y se enfría continuamente para conformar una cinta de vidrio flotado. La cinta de vidrio flotado se lleva a continuación al horno Lehr de recocido para un procesamiento posterior, pudiendo posteriormente cortarse para conformar artículos de vidrio sólido, tales como láminas de vidrio plano. Para el vidrio flotado, la mezcla suele incluir hidróxido de sodio, cal y sílice para conformar un vidrio plano silico-sodo-cálcico.

Desafortunadamente, el vidrio flotado convencional (recubierto o no recubierto) es susceptible a daños, como resultado de que metales alcalinos tales como el sodio (Na) se difundan hacia afuera desde el vidrio a la superficie y posiblemente en recubrimientos tales como los recubrimientos de baja emisividad proporcionados sobre el vidrio. En vidrio no recubierto, el sodio, al llegar a la superficie, puede reaccionar con agua o similares para producir manchas visibles sobre la superficie del vidrio. Además, la difusión del sodio en recubrimientos sobre el vidrio puede dañar los recubrimientos, dando lugar de este modo a artículos recubiertos defectuosos tales como unidades de ventana de IG (insulating glass - vidrio aislante), u otros tipos de ventanas.

La mayor parte de las pantallas planas se construyen sobre sustratos de vidrio caros tales como vidrio de borosilicato de fusión estirado verticalmente o vidrio de borosilicato pulido. Este tipo de vidrio tiene un contenido en sodio (Na y/o $Na_2O$) bajo. No obstante, el coste del material de origen para el vidrio de borosilicato es mucho más alto que el del vidrio flotado silico-sodo-cálcico convencional. Sin embargo, el vidrio flotado convencional tiene un coste de fabricación más bajo, pero un mayor contenido en sodio. Durante el procesamiento a alta temperatura utilizado de forma típica en la fabricación de paneles de pantalla (p. ej., 200-600 grados C) y/o durante la vida útil de la pantalla, el sodio puede difundir desde el sustrato de vidrio flotado y causar un deterioro del rendimiento de la pantalla. Por ejemplo, en pantallas TFT de a-Si (silicio amorfo), tales como las utilizadas en televisores, monitores, teléfonos móviles, etc., la migración de sodio al TFT y/o al material medio puede llevar a una degradación significativa del, o de los, TFT y/o del medio de pantalla y, por lo tanto, de las características de la pantalla.

Otro problema con el vidrio flotado silico-sodo-cálcico convencional es un coefficient of thermal expansion (coeficiente de expansión térmica - CTE) más elevado que el del vidrio de borosilicato (8,5 frente a 3,7 ppm / ℃). Con frecuencia se desea un CTE bajo para disponer películas sobre sustratos de pantalla.

Muchas pantallas planas utilizan dos sustratos de vidrio; por ejemplo, un sustrato de TFT y un sustrato de filtro de color, debiendo ser ambos de forma típica del mismo tipo de vidrio. El coste de los sustratos de vidrio en una pantalla plana puede estar en el intervalo de 10-20 % de los costes totales del panel en determinados casos. Por otra parte, el coste del vidrio flotado convencional puede ser más de un orden de magnitud inferior a la del vidrio de borosilicato que se utiliza en muchas aplicaciones de pantallas planas. Existe una necesidad en la técnica de reducir el coste de los sustratos de vidrio para un uso aceptable en aplicaciones de pantalla y, por lo tanto, de reducir el coste general de la pantalla.

Es conocido el tratamiento de la superficie de vidrio con materiales tales como aluminio (p. ej., véase JP 60-176952, y WO 2004/096724 concedida a Hessenkemper; sin embargo, estos tratamientos no se hacen de modo eficiente consistente con el proceso de flotado. Se conocen, además, de la patentes SU990708 y GB852270 el tratamiento de superficies de vidrio con $AlCl_3$ justo antes del horno Lehr de recocido.

En vista de lo anterior, resultará evidente que existe una necesidad en la técnica de un método para fabricar vidrio plano, p. ej., mediante el proceso de flotado o mediante un proceso en línea con patrón, incluyendo una técnica para tratar el vidrio para hacerlo más duradero, de modo más eficiente.

**Resumen de realizaciones ilustrativas de la invención**

Esta invención se refiere a un método para fabricar vidrio silico-sodo-cálcico. El vidrio puede fabricarse utilizando un proceso de flotado o un proceso en línea con patrones en distintas realizaciones ilustrativas de esta invención. En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, el vidrio silico-sodo-cálcico comprende una parte de vidrio de base que incluye: $SiO_2$ 67 - 75 %, $Na_2O$ 10-20 %, CaO 5 - 15 %, $Al_2O_3$ 0-7 %, MgO 0-7 %, y $K_2O$ 0-7 %. Opcionalmente, el vidrio puede incluir además uno o más colorantes tales como hierro, selenio, cobalto, erbio y/o similares.

Esta invención, un sustrato de vidrio silico-sodo-cálcico se modifica para satisfacer los deseos para el vidrio de pantalla. En determinados casos ilustrativos, se trata una superficie del vidrio flotado silico-sodo-cálcico para evitar o reducir en gran medida la difusión del sodio en la estructura y dispositivos de la pantalla.

En esta invención, una superficie o superficies principales del vidrio se tratan con cloruro de aluminio (p. ej., $AlCl_3$) en el, o justo antes del, horno Lehr de recocido. En el proceso de flotado, el horno Lehr de recocido está situado después del baño fundido (p. ej., baño de estaño), mientras que en un proceso en línea con patrones, el horno Lehr está situado después del rodillo o rodillos de patrones (es decir, el horno Lehr está situado poco después de la etapa de conformación del vidrio). El cloruro de aluminio se utiliza en forma de una mezcla que incluye $AlCl_3$ proporcionado en un disolvente tal como metanol o algún otro alcohol.

El tratamiento con cloruro de aluminio en el, o justo antes del, horno Lehr de recocido, sea en un proceso de fabricación de vidrio por flotación o en línea con patrón, es ventajoso en el sentido de que permite que el tratamiento se lleve a cabo a una temperatura del vidrio deseable, aprovecha el exceso de oxígeno presente en el horno Lehr, que ayuda a quemar el(los) disolvente(s) y permite unas funciones de escape en el, o cerca del, horno Lehr de recocido para eliminar los subproductos del tratamiento de un modo eficiente. Por lo tanto, pueden evitarse etapas adicionales de escape tras el horno Lehr en determinadas situaciones no limitativas ilustrativas, como pueden hacerlo las etapas de tratamiento de aluminio con el calentamiento correspondiente después del horno Lehr. Estos vidrios fabricados de este modo son útiles, por ejemplo y sin limitación, en aplicaciones de vidrio de ventana, aplicaciones de células solares, aplicaciones de vidrio de mobiliario, vidrio de soporte de thin film transistors (transistores de película fina - TFT) y/o aplicaciones de vidrio de pantallas.

En determinadas realizaciones ilustrativas, el vidrio está diseñado para uso en pantallas planas tales como PDP, LCD, y/o OLED. La difusión de sodio desde el sustrato de vidrio se reduce en gran medida mediante el tratamiento de superficies de bloqueo de sodio, permitiendo de este modo la producción de TFT (p. ej., TFT de a-Si, TFT de poli-Si, o similares) y/o de otros dispositivos electrónicos sobre el sustrato de vidrio sin un deterioro significativo de las características de pantalla. Puede utilizarse vidrio según determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención en uno o ambos sustratos de determinadas aplicaciones de pantalla.

En esta invención se proporciona un método de fabricación de vidrio silico-sodo-cálcico, siendo el método según las reivindicaciones 1-12.

El vidrio descrito en la presente memoria puede fabricarse según el espesor del vidrio que se produce en la línea de flotado. De forma alternativa, el vidrio puede pulirse hasta un espesor más pequeño después del proceso de flotado y, por lo tanto, después del tratamiento con cloruro de aluminio para determinadas aplicaciones de pantalla. Por ejemplo, puede pulirse un sustrato inicial con un espesor de aproximadamente 1,6 mm hasta aproximadamente 0,6-1,2 mm (más preferiblemente de aproximadamente 0,7-1,1 mm) de espesor para determinadas aplicaciones de pantalla. Como otro ejemplo, un sustrato de vidrio que comienza con un espesor de 1,1 mm puede pulirse hasta un espesor de 0,7 m. El pulido posterior al tratamiento se realiza sobre la superficie de vidrio opuesta a la superficie que se trató con el cloruro de aluminio, de modo que no se afecte al contenido en Al en la superficie tratada del vidrio.

**Breve descripción de los dibujos**

La Fig. 1 es un diagrama esquemático que ilustra un proceso de fabricación de vidrio utilizando el proceso de flotado según una realización ilustrativa de esta invención.

La Fig. 2 es un gráfico de tensión de puerta-fuente (V) frente a la corriente de drenaje-fuente (A) que ilustra las características de TFT de a-Si sobre vidrio flotado silico-sodo-cálcico fabricado según una realización ilustrativa de esta invención.

**Descripción detallada de determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención**

Esta invención se refiere a un método para fundir vidrio silico-sodo-cálcico, utilizando uno o ambos procesos de flotado y/o un proceso en línea con patrón. En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, una superficie o superficies principales del vidrio se tratan con cloruro de aluminio (p. ej., $AlCl_3$) en el, o justo antes del, horno Lehr de recocido. En el proceso de flotado, el horno Lehr de recocido está situado después del baño fundido (p. ej., baño de estaño) donde el vidrio flota sobre el baño fundido, mientras que en un proceso de línea con formación de patrón, el horno Lehr de recocido está situado después de los rodillos de formación de patrones que conforman patrones en una

o ambas superficies principales del vidrio (es decir, el horno Lehr está situado poco después de la etapa de conformación del vidrio). El tratamiento con cloruro de aluminio en el, o justo antes del, horno Lehr de recocido, es ventajoso en el sentido de que permite que el tratamiento se lleve a cabo a una temperatura del vidrio deseable, aprovecha el exceso de oxígeno presente en el horno Lehr, que ayuda a quemar el(los) disolvente(s) con los que se mezcla el cloruro de aluminio, y permite unas funciones de escape en el, o cerca del, horno Lehr de recocido para eliminar los subproductos del tratamiento de un modo eficiente. Se señala que el tratamiento también puede hacerse en otra atmósfera gaseosa (p. ej., una atmósfera gaseosa basada en nitrógeno). Por lo tanto, pueden evitarse etapas adicionales de escape tras el horno Lehr en determinadas situaciones no limitativas ilustrativas, como pueden hacerlo las etapas de tratamiento de aluminio con el calentamiento correspondiente después del horno Lehr.

En determinadas realizaciones ilustrativas, el vidrio está diseñado para uso en pantallas planas tales como PDP, LCD, y/o OLED. La difusión de sodio desde el sustrato de vidrio se reduce en gran medida mediante el tratamiento de superficies de bloqueo de sodio, permitiendo de este modo la producción de TFT y/o de otros dispositivos electrónicos sobre el sustrato de vidrio sin un deterioro significativo de las características de pantalla.

Un ejemplo de vidrio silico-sodo-cálcico según determinadas realizaciones de esta invención, en base al porcentaje en peso, incluye los siguientes ingredientes:

Tabla 1: Ejemplo de vidrio de base

| Ingrediente | % en peso |
|---|---|
| $SiO_2$ | 67-75 % |
| $Na_2O$ | 10-20 % |
| CaO | 5-15 % |
| MgO | 0-7 % |
| $Al_2O_3$ | 0-7 % |
| $K_2O$ | 0-7 % |

También se pueden incluir otros ingredientes minoritarios, incluidos diferentes coadyuvantes del refinado, tales como torta de sal, agua cristalina y/o similares en el vidrio de base. En determinadas realizaciones, por ejemplo, el vidrio de la presente memoria puede fabricarse a partir de cargas de materias primas como arena de sílice, ceniza de sosa, dolomita, caliza, con el uso de torta de sal ($SO_3$) como agente de refinado (o naturalmente óxido de boro, como se explica más arriba). También pueden utilizarse agentes reductores u oxidantes en determinados casos. En algunos casos, los vidrios silico-sodo-cálcicos de la presente memoria incluyen en peso de aproximadamente 10-15 % de $Na_2O$ y de aproximadamente 6-12 % de CaO. Además de los materiales de vidrio de base descritos anteriormente, la carga de vidrio y/o el vidrio final pueden incluir una parte de colorante que incluya material(es), tales como hierro, erbio, cobalto, selenio y/o similares. En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, la cantidad total de hierro en el vidrio puede ser de aproximadamente 0,05 a 1,2 %, más preferiblemente de aproximadamente 0,3 a 0,8 %. En el caso de determinados vidrios transparentes de alta transmisión, el hierro total puede ser de aproximadamente 0,005 a 0,025 %. La cantidad total de hierro presente en el vidrio y, por lo tanto, en la parte de colorante del mismo, se expresa, en la presente memoria, en términos de $Fe_2O_3$ según la práctica estándar. Esto, sin embargo, no implica que todo el hierro esté realmente en forma de $Fe_2O_3$. Asimismo, la cantidad de hierro en estado ferroso se indica, en la presente memoria, como FeO, aunque puede que no todo el hierro en estado ferroso en el vidrio esté en la forma de FeO.

Técnicas para bloquear o reducir en gran medida la migración de sodio incluyen el tratamiento de la superficie con $AlCl_3$ a alta(s) temperatura(s). Considere la siguiente reacción química, por ejemplo: $AlCl_3 + Na^+ + H_2O \rightarrow Al_3 + NaCl + HCl$ (p. ej., no estequiométrica). El $Al_3(+)$ se integra en la red de vidrio y la estabiliza, posiblemente como una fase similar a la albita $\rightarrow Na[AlSi_3O_8]$. Una fase de mullita, $3Al_2O_3$ x $2SiO_2$, puede ser aún más estable. En determinadas realizaciones ilustrativas, pueden hacerse coexistir las fases de albita y mullita en la red de vidrio del sustrato de vidrio.

En determinadas realizaciones ilustrativas se forma una capa de óxido de aluminio (p. ej., $Al_2O_3$) en la superficie del sustrato de vidrio. La reacción del vidrio flotado con $AlCl_3$ puede llevarse a cabo como sigue en determinados casos. Puede proporcionarse vapor de $AlCl_3$ en o cerca de la salida del baño de estaño en la línea de flotado, y/o puede pulverizarse una mezcla $AlCl_3$/etanol (o metanol en vez de, o además de, etanol) directamente sobre la cinta de vidrio caliente en o cerca de la salida del baño de estaño. Por lo tanto, el tratamiento puede realizarse en el, o justo antes del, horno Lehr de recocido en el proceso de fabricación de vidrio flotado.

La Fig. 1 es un diagrama esquemático de un método de fabricación de vidrio utilizando el proceso de flotado según una realización ilustrativa de esta invención. Las materias primas de la carga de vidrio (p. ej., arena de sílice, ceniza de sosa, dolomita, caliza, etc.) se introducen en un horno o fundidor 1 para formar un fundido de vidrio. El vidrio fundido se vierte sobre un baño de material fundido tal como el estaño (baño de estaño) en la etapa 3, en donde el vidrio fundido se conforma y se enfría continuamente para conformar una cinta de vidrio flotado. La cinta de vidrio flotado avanza hacia el horno Lehr 5 de recocido para un enfriamiento lento. Opcionalmente, antes de entrar en el horno Lehr 5 de recocido, la parte o partes de borde lateral de la lámina de vidrio pueden recortarse en una condición caliente. La lámina de vidrio llega de forma típica al principio del horno Lehr de recocido a temperaturas de al menos aproximadamente 540 grados C, más

preferiblemente al menos aproximadamente 580 grados C, con un posible intervalo de aproximadamente 540 (o 580) a 800 grados C. Durante el recocido, la temperatura de la tira de lámina de vidrio se enfría lentamente desde el punto de recocido (p. ej., de aproximadamente 538-560 grados C) hasta un punto de deformación de aproximadamente 495-560 grados C, que puede denominarse un intervalo de recocido. Aun cuando se prefieren estos intervalos de temperatura para el recocido, en determinados casos pueden utilizarse temperaturas diferentes. La lámina de vidrio continua puede estar soportada por rodillos o gas durante el recocido en distintas realizaciones de esta invención.

Tras el recocido en 5, la lámina de vidrio continua se mueve para un procesamiento adicional en 7, tales como uno o más de corte, enfriamiento, recubrimiento y/o similares. En determinadas realizaciones ilustrativas, tras el tratamiento 10 de cloruro de aluminio de una primera superficie principal del vidrio, el vidrio se somete durante el procesamiento 7 al pulimentado de una segunda superficie principal del vidrio opuesta a la primera superficie principal que fue sometida a dicho tratamiento, con el fin de reducir el espesor del vidrio para uso en aplicaciones de pantalla. Por ejemplo, puede pulirse una superficie inicial de sustrato de vidrio tratado con un espesor de aproximadamente 1,3 a 1,8 mm (p. ej., de aproximadamente 1,5-1,7 mm, o aproximadamente 1,6 mm) a un espesor de vidrio de aproximadamente 0,6-1,2 mm (más preferiblemente de aproximadamente 0,7-1,1 mm) para determinadas aplicaciones de pantalla tales como LCD, OLED, PDP, o similares. Como otro ejemplo, un sustrato de vidrio que comienza con un espesor de 1,1 mm puede pulirse hasta un espesor de 0,7 m. El pulido posterior al tratamiento se realiza sobre la superficie de vidrio opuesta a la superficie que se trató con el cloruro de aluminio, de modo que no se afecte al contenido en Al en la superficie tratada del vidrio.

En esta invención, una o varias superficies principales del vidrio (p. ej., la superficie superior del vidrio opuesta al baño fundido) se trata con cloruro de aluminio (p. ej., $AlCl_3$ o alguna otra estequiometría) en el, o justo antes del, horno Lehr 5 de recocido. Como se muestra en la Fig. 1, en el proceso de flotado, el horno Lehr 5 de recocido está situado después del baño fundido 3 (p. ej., baño de estaño) donde el vidrio flota sobre el baño fundido. El tratamiento 10 con cloruro de aluminio en el, o justo antes del, horno Lehr 5 de recocido, es ventajoso en el sentido de que permite que el tratamiento 10 se lleve a cabo a una temperatura del vidrio deseable y permite unas funciones de escape en el, o cerca del, horno Lehr de recocido para eliminar los subproductos del tratamiento de un modo eficiente. Por lo tanto, pueden evitarse etapas adicionales de escape tras el horno Lehr en determinadas situaciones no limitativas ilustrativas, como pueden hacerlo las etapas de tratamiento de aluminio con el calentamiento correspondiente después del horno Lehr.

En el tratamiento 10 de cloruro de aluminio, $AlCl_3$ se proporciona en un disolvente de alcohol. El $AlCl_3$ se proporciona en un disolvente tal como metanol o similar. En vez de, o además de, metanol o etanol, puede utilizarse alcohol isopropílico como disolvente en el que se proporcione el cloruro de aluminio. La mezcla de $AlCl_3$ y disolvente(s) puede aplicarse a la(s) superficie(s) principal(es) del vidrio de cualquier modo adecuado. Por ejemplo, en determinadas realizaciones ilustrativas, la mezcla de $AlCl_3$ y disolvente(s) puede pulverizarse mediante un quemador o quemadores de gas/aire situados por encima de la tira de vidrio hacia la superficie principal de vidrio para aplicar el tratamiento (p. ej., mediante combustión CVD o CCVD). La mezcla de $AlCl_3$ y disolvente(s) puede aplicarse al quemador en fase líquida o gaseosa. De forma alternativa, la mezcla de $AlCl_3$ y disolvente(s) puede aplicarse a la superficie de vidrio durante el tratamiento 10 mediante pulverización en forma líquida o evaporándolo sobre la(s) superficie(s) principal(es) de vidrio. En el horno Lehr de recocido, donde el exceso de oxígeno es abundante, el disolvente se quema rápidamente y puede eliminarse por el(los) puerto(s) de escape del horno Lehr.

Un propósito ilustrativo de aplicar el $AlCl_3$ a la(s) superficie(s) principal(es)(p. ej., la superficie superior) del vidrio es reducir la lixiviación del sodio u otro elemento alcalino del vidrio. El $AlCl_3$ sobre la superficie del vidrio produce una reacción química entre el Cl (procedente del $AlCl_3$) y los elementos alcalinos (p. ej., Na y/o K) y/o los elementos alcalinotérreos (p. ej., Ca y/o Mg) en el vidrio. Por ejemplo, el $Na_2O$ de la matriz de vidrio reacciona con el $Cl_2$ del $AlCl_3$ para formar NaCl ($NaCl \rightarrow Na + Cl$), y el oxígeno puede eliminarse como un oxicloruro o similar; además, pueden eliminarse el HCl y/o el $H_2O$ en forma de vapor. De modo similar, el $K_2O$ de la matriz de vidrio reacciona con $Cl_2$ (procedente del $AlCl_3$) para formar KCl. Como otro ejemplo, el CaO del vidrio reacciona con $Cl_2$ (procedente del $AlCl_3$) para formar $CaCl_2$. De nuevo, el HCl se quema y puede eliminarse del puerto(s) de escape en el, o cerca del, horno Lehr. Por tanto, se apreciará que el tratamiento de la superficie de vidrio con cloruro de aluminio tal como $AlCl_3$ es una técnica eficiente para eliminar o reducir elementos alcalinos y alcalinotérreos del área superficial del vidrio hasta cierta profundidad en el vidrio, reduciendo de este modo la capacidad de los elementos alcalinos y/o alcalinotérreos de lixiviar del vidrio y manchar la superficie del mismo y/o de dañar un recubrimiento sobre el mismo (p. ej., durante un tratamiento térmico tal como el templado térmico). Por tanto, la parte de superficie del vidrio termina teniendo una cantidad menor de elementos alcalinos o alcalinotérreos (y más $Al_2O_3$ y $SiO_2$) que el resto de la lámina de vidrio, tal como hacia la mitad de la lámina, mejorando de este modo la durabilidad del vidrio y mejorando la resistencia a las manchas del mismo.

Además, el aluminio del cloruro de aluminio tiende a incorporarse en el área superficial del vidrio, uniéndose con elementos de la matriz de vidrio. Esto es ventajoso en que cuando la sosa del vidrio reacciona con el Cl, deja enlaces de oxígeno sueltos en la matriz de vidrio, pudiendo el aluminio reaccionar con estos enlaces de oxígeno sueltos y reforzando así la red de vidrio y mejorando la resistencia/durabilidad. El Si y el Al en el vidrio también pueden unirse a través de los oxígenos en el vidrio, pudiendo formar una estructura de albita en la superficie en determinadas realizaciones ilustrativas. Por tanto, un área de superficie del vidrio es rica en Al y Si, mejorando de este modo la resistencia y durabilidad del vidrio.

Como se ha señalado anteriormente, en el tratamiento 10 con cloruro de aluminio, el $AlCl_3$ se proporciona en un disolvente de alcohol (p. ej., metanol) para formar la mezcla. La mezcla es preferiblemente de aproximadamente 1-25 % de $AlCl_3$ (más preferiblemente, de aproximadamente 2-20 %, aún más preferiblemente, de aproximadamente 3-15 % y, con máxima preferencia, de aproximadamente 5-10 % de $AlCl_3$), con el resto de disolvente en determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención. La relación de peso de disolvente: $AlCl_3$ en la mezcla es preferiblemente de aproximadamente 1:8 a 1:40, más preferiblemente de aproximadamente 1:10 a 1:20 (donde el metanol es un disolvente ilustrativo). Se ha descubierto que estas relaciones proporcionan los mejores resultados para la aplicación y el tratamiento.

Se ha descubierto que el intervalo de temperaturas del vidrio en el que se aplica el tratamiento con cloruro de aluminio es importante. En particular, el vidrio debe estar lo suficientemente caliente como para aceptar el tratamiento y favorecer una buena reacción del cloruro de aluminio con elementos del vidrio, pero debe estar lo suficientemente frío como para que los subproductos corrosivos del tratamiento tal como el HCl no causen un daño significativo a los componentes de fabricación de o al vidrio mismo. El cloruro de aluminio se aplica a la superficie de vidrio durante el tratamiento 10 cuando el vidrio está a una temperatura de aproximadamente 550 grados C a 850 grados C, más preferiblemente de aproximadamente 580 grados C a 850 grados de C, y con máxima preferencia de aproximadamente 590 grados C a 800 grados C.

En las líneas de vidrio con patrón, el tratamiento 10 con cloruro de aluminio todavía se realiza en el, o justo antes del, horno Lehr de recocido por los motivos ventajosos que se explican en la presente memoria. Sin embargo, no existe un baño de estaño en un diseño de línea con patrón, y el vidrio puede conformarse mediante uno o más rodillos como se describe en la patente US-6.796.146.

Los TFT de silicio amorfo se produjeron en una superficie de vidrio silico-sodo-cálcico tratada según esta invención, y las características de los mismos se muestran en la Fig. 2. En particular, la Fig. 2 es un gráfico de tensión de puerta-fuente (V) frente a la corriente de drenaje-fuente (A) que ilustra las características de TFT de a-Si sobre vidrio flotado silico-sodo-cálcico fabricado según una realización ilustrativa de esta invención. Los TFT se caracterizaron por una relación de ancho/longitud de canal de 50 µm/10 µm, voltaje de fuente-drenaje = 10 V. Las mediciones resultantes evidencian las características de los TFT, que incluyen la movilidad del efecto de campo, tensión umbral, pendiente subumbral y la corriente de corte, que son similares a las obtenidas en vidrio de borosilicato. Los TFT se sometieron a pruebas de vida útil acelerada de 100 horas de almacenamiento a 200 grados C; y únicamente se observaron pequeños cambios similares a los de los TFT en vidrio de borosilicato. Los TFT se sometieron también una tensión de polarización de 2 horas a 30 V en la puerta; los cambios en la tensión umbral y en la movilidad fueron pequeños y similares a los de TFT en vidrio de borosilicato de referencia.

En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, el CTE del vidrio silico-sodo-cálcico puede reducirse mediante uno o más de varios métodos. El vidrio puede precontraerse (prerrecocerse) a aproximadamente 500-550 °C, tras lo cual el CTE es similar al del vidrio de borosilicato. Además, puede ser posible modificar la composición de vidrio para abordar el CTE.

El vidrio descrito en la presente memoria puede fabricarse según el espesor del vidrio que se produce en la línea de flotado. De forma alternativa, el vidrio puede pulirse hasta un espesor más pequeño después del proceso de flotado y, por lo tanto, después del tratamiento con cloruro de aluminio para determinadas aplicaciones de pantalla. Por ejemplo, puede pulirse un sustrato inicial con un espesor de aproximadamente 1,6 mm hasta aproximadamente 0,6-1,2 mm (más preferiblemente de aproximadamente 0,7-1,1 mm) de espesor para determinadas aplicaciones de pantalla. Como otro ejemplo, un sustrato de vidrio que comienza con un espesor de 1,1 mm puede pulirse hasta un espesor de 0,7 m. El pulido posterior al tratamiento se realiza sobre la superficie de vidrio opuesta a la superficie que se trató con el cloruro de aluminio, de modo que no se afecte al contenido en Al en la superficie tratada del vidrio.

Una vez ofrecida la descripción anterior, el experto en la técnica deducirá muchas otras características, modificaciones y mejoras. Dichas características, modificaciones y mejoras se consideran por tanto parte de la presente invención, cuyo alcance debe determinarse mediante las siguientes reivindicaciones:

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para preparar vidrio plano silico-sodo-cálcico, comprendiendo el método:

introducir materias primas de vidrio en un horno para formar un fundido de vidrio;
desplazar una tira de vidrio silico-sodo-cálcico conformada a partir del fundido a un horno Lehr de recocido en donde la tira de vidrio se recuece; y
tratar al menos una primera superficie principal de la tira de vidrio con cloruro de aluminio en el, o justo antes del, horno Lehr de recocido, cuando la tira de vidrio está a una temperatura de aproximadamente 540 grados C a 850 grados C, **caracterizado porque** dicho tratamiento comprende aplicar una mezcla de cloruro de aluminio y un disolvente a la superficie de la tira de vidrio, en donde el disolvente comprende uno o más de metanol, etanol o alcohol isopropílico.

2. El método de la reivindicación 1, en donde una relación de peso entre disolvente y cloruro de aluminio en la mezcla es de aproximadamente 1:8 a 1:40, en particular de aproximadamente 1:10 a 1:20.

3. El método de la reivindicación 1, en donde la mezcla es de aproximadamente 1-25 % de $AlCl_3$.

4. El método de la reivindicación 1, en donde la mezcla es de aproximadamente 2-20 % $AlCl_3$, en particular de aproximadamente 3-15 % $AlCl_3$.

5. El método de la reivindicación 1, que además comprende: después de dicho tratamiento de la primera superficie principal, pulir una segunda superficie principal del vidrio opuesta a la primera superficie principal que fue sometida a dicho tratamiento, con el fin de reducir el espesor del vidrio para uso en aplicaciones de pantalla.

6. El método de la reivindicación 5, en donde dicho pulido comprende adelgazar un sustrato de vidrio partiendo de un espesor inicial de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 1,8 mm a un espesor terminado de aproximadamente 0,6- 1,2 mm.

7. El método de la reivindicación 1, en donde el vidrio a base de sílice de cal sodada comprende una parte de vidrio de base que incluye:

| Ingrediente | % en peso |
|---|---|
| $SiO_2$ | 67 - 75 % |
| $Na_2O$ | 10 - 20 % |
| CaO | 5-15 % |
| $Al_2O_3$ | 0 - 7 % |
| $K_2O$ | 0 - 7 % |

en donde el método además comprende:

verter la masa fundida de vidrio sobre un baño de estaño para formar una tira de vidrio después de introducir las materias primas de vidrio en el horno y antes de llevar la tira de vidrio al horno Lehr de recocido donde se recuece la tira de vidrio;
tratar una primera superficie principal de la tira de vidrio con $AlCl_3$, en el, o justo antes del, horno Lehr de recocido, cuando la tira de vidrio está a una temperatura de aproximadamente 540 grados C a 850 grados C; y
después de dicho tratamiento, pulir una segunda superficie principal del vidrio opuesta a la primera superficie principal que fue sometida a dicho tratamiento, con el fin de reducir el espesor del vidrio para uso en aplicaciones de pantalla.

8. El método de la reivindicación 7, en donde dicho pulido comprende adelgazar un sustrato de vidrio partiendo de un espesor inicial de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 1,8 mm a un espesor terminado de aproximadamente 0,6- 1,2 mm.

9. El método de la reivindicación 7, en donde dicho pulido comprende adelgazar un sustrato de vidrio partiendo de un espesor inicial de aproximadamente 1,5 a 1,7 mm a un espesor terminado de aproximadamente 0,7- 1,1 mm.

10. El método de la reivindicación 7, en donde una relación en peso de disolvente: $AlCl_3$ en la mezcla es de aproximadamente 1:8 a 1:40.

11. El método de la reivindicación 7, en donde una relación en peso de disolvente: $AlCl_3$ en la mezcla es de aproximadamente 1:10 a 1:20.

12. El método de la reivindicación 7, en donde la mezcla es de aproximadamente 1-25 % $AlCl_3$, en particular de aproximadamente 2-20 % $AlCl_3$, en particular de aproximadamente 3-15 % $AlCl_3$, y en particular de aproximadamente 5-10 % $AlCl_3$.

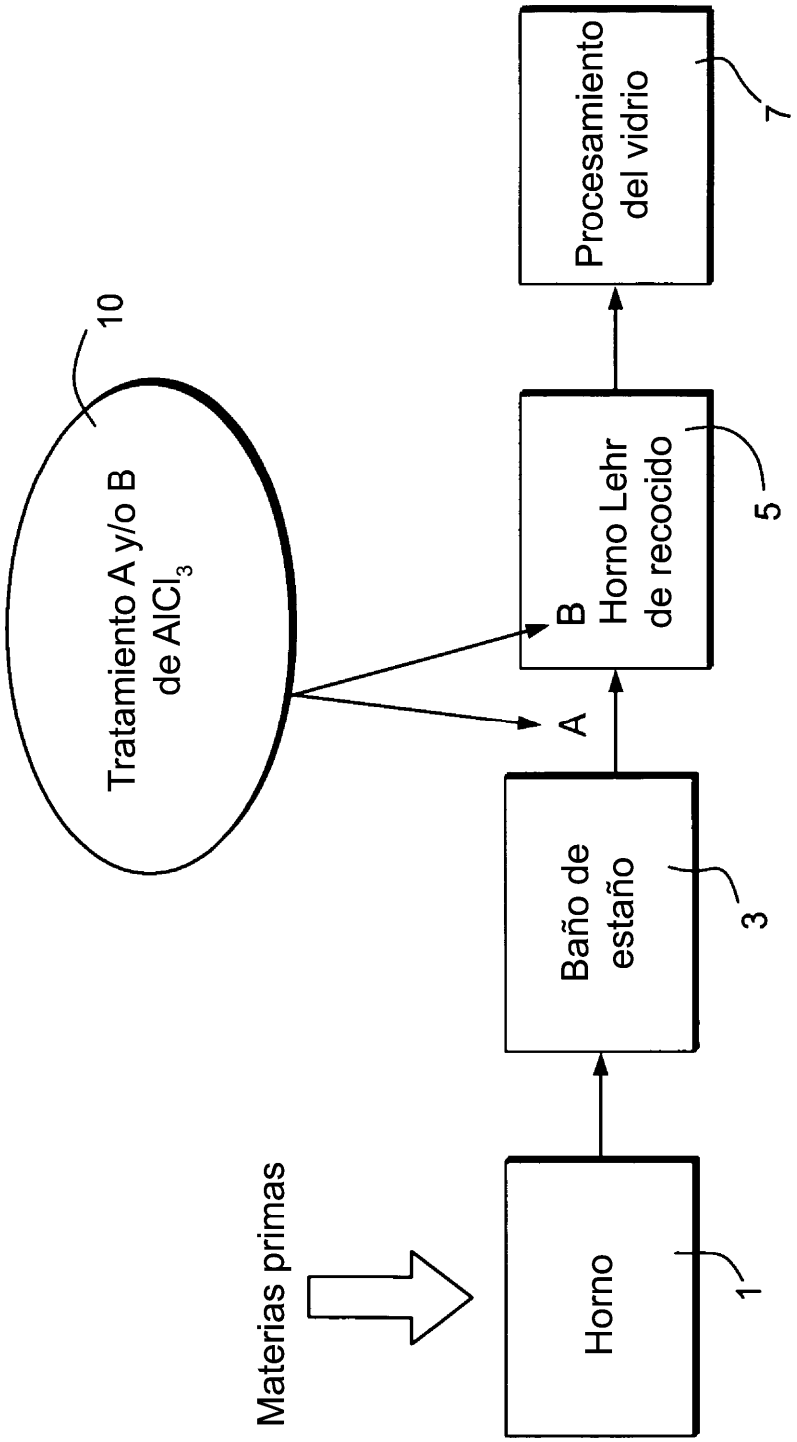
Materias primas
Horno
1
Baño de estaño
3
Tratamiento A y/o B de $AlCl_3$
10
A
B
Horno Lehr de recocido
5
Procesamiento del vidrio
7

FIG. 1

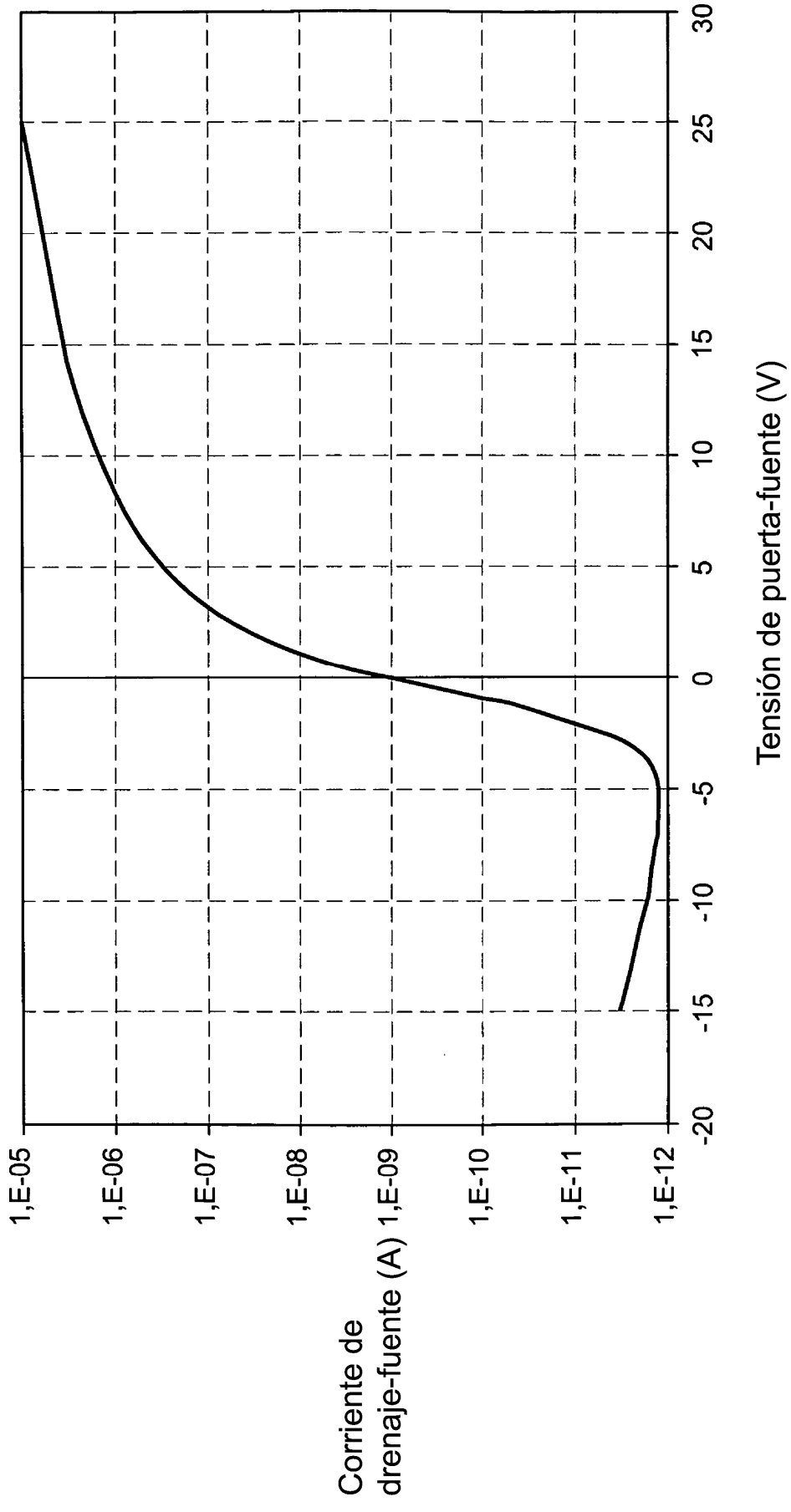
Corriente de drenaje-fuente (A)
1,E-05
1,E-06
1,E-07
1,E-08
1,E-09
1,E-10
1,E-11
1,E-12
Tensión de puerta-fuente (V)
30
25
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20

FIG. 2