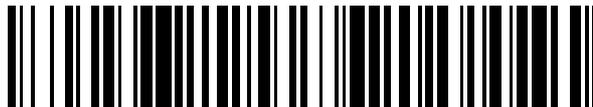


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 412**

51 Int. Cl.:

C09D 183/00 (2006.01)

C03C 17/30 (2006.01)

C03C 17/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.10.2016 PCT/EP2016/075984**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.05.2017 WO17072259**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2016 E 16787483 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3368621**

54 Título: **Lámina de vidrio recubierta**

30 Prioridad:

30.10.2015 EP 15192341

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

22.04.2020

73 Titular/es:

**AGC GLASS EUROPE (100.0%)
Avenue Jean Monnet, 4
1348 Louvain-La-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

PEYROUX, EUGÉNIE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 755 412 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

Lámina de vidrio recubierta.

Campo técnico de la invención

5 La invención se refiere a un procedimiento para elaborar un producto con mayor superficie de resistencia mecánica y química recubriendo la superficie con un material mejorado y a productos obtenidos mediante dicho procedimiento. Particularmente, la presente invención se refiere además a una lámina de vidrio recubierta, en particular una lámina de vidrio con un recubrimiento formado en su superficie, y a dicha lámina de vidrio que es termotransferible con propiedades de superficie de mayor resistencia mecánica y química que se puede manipular después de dicho tratamiento térmico.

10 Antecedentes de la invención

15 Se conocen en general los objetos con un recubrimiento de gel de sílice que forma una red hidrolizable. Dicho recubrimiento en general se asocia a una propiedad particular tal como coloración para dar un color solicitado al objeto, una propiedad anti-raspaduras para evitar raspaduras antiestéticas en el objeto, un recubrimiento anti-refractivo para reducir el reflejo y aumentar la transmisión de luz, un recubrimiento para regular el índice de refracción del objeto y un recubrimiento hidrófobo. No obstante, estos recubrimientos a menudo no son duraderos y con frecuencia son sensibles al esfuerzo mecánico y químico. Por lo tanto, en general se aplica otro recubrimiento debajo o encima del primer recubrimiento con el fin de protegerlo contra el esfuerzo mecánico y químico y para aumentar la vida útil del primer recubrimiento.

20 Asimismo, cada vez se solicitan más vidrios tratados con calor como vidrio templado en construcciones y automóviles por cuestiones de seguridad.

25 La mayoría de las láminas de vidrio para uso arquitectónico y automotriz están hechas de vidrio templado, que presenta esfuerzo de compresión sostenido aplicado a sus superficies para mejorar la resistencia al esfuerzo a la tracción. Como resultado de su seguridad y fuerza, el vidrio templado se usa en una diversidad de aplicaciones demandadas, incluidas ventanas, puertas para duchas, puertas de vidrio arquitectónicas y mesas, bandejas de refrigeradores, como un componente de vidrio a prueba de balas, para máscaras de buceo y varios tipos de platos y utensilios de cocina.

30 Por lo tanto, para determinadas aplicaciones, cuestiones de seguridad exigen el uso de vidrio templado. Asimismo, desde un punto de vista estético y de fácil cuidado, el usuario final espera la propiedad de que sea fácil de limpiar. Las superficies que son las más fáciles de limpiar a menudo son los recubrimientos hidrófobos. El documento WO2008028815 describe un procedimiento para recubrir un sustrato de vidrio con un gel de sílice que forma una red cubierta con un precursor de óxido de cerio.

35 Por lo tanto, existe la necesidad de encontrar un método simple y económico de producir un sustrato y particularmente un sustrato de vidrio que tenga en por lo menos una de sus superficies un recubrimiento de gel de sílice que forme una red hidrolizable resistente a esfuerzo mecánico y químico.

Compendio de la invención

La invención se basa en proporcionar métodos para aumentar la resistencia mecánica y química de un recubrimiento de gel de sílice que forma una red hidrolizable provista en la superficie de un sustrato, de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2. La resistencia química es principalmente la resistencia a condiciones ácidas y básicas y la resistencia mecánica es a saber la resistencia a la abrasión.

40 Otro objeto de la presente invención es proveer un sustrato y particularmente un sustrato de vidrio que tenga un recubrimiento duradero, aumentando la resistencia química y mecánica.

De acuerdo con la invención, se alcanzan los objetivos a través de una composición de recubrimiento que comprende un gel de sílice que forma una red hidrolizable, bañado con un precursor de óxido de bismuto o cerio que se aplica en por lo menos una de las superficies del sustrato.

45 El recubrimiento de gel de sílice que forma una red hidrolizable tiene en el marco de la presente invención su significado general, es decir, el recubrimiento de gel de sílice se obtiene por química de gel sol comenzando principalmente por los precursores hidrolizables de sílice. Los precursores hidrolizables de sílice adecuados son, por ejemplo, tetraetilortosilicato, metiltrietoxisilano, metiltrimetoxisilano y similares. De acuerdo con la presente invención, el gel de sílice que forma una red hidrolizable mejorada comprende:

50 – un disolvente, (o una mezcla de disolventes),

- un precursor de óxido de bismuto o cerio, bajo la forma de sales de o bajo la forma organometálica como alcóxido de metal (p. ej., nitrato de bismuto, cloruro de bismuto, nitrato de cerio),
 - por lo menos un alcóxido de silicio,
 - opcionalmente otros alcóxidos de metal en donde el metal podría ser circonio, titanio, aluminio,
- 5
- opcionalmente podría añadirse un catalizador y
 - agua.

Como alcóxidos, se pueden usar metóxido, etóxido, isopropóxido, butóxido o similares. Más concretamente, se pueden usar los siguientes alcóxidos de silicio: tetrametoxisilano, tetraetoxisilano y metiltrietoxisilano o similares.

10 Preferiblemente, el disolvente es etanol o isopropanol o etoxi-etanol. Se entiende que podrían utilizarse otros disolventes usualmente utilizados en la composición sol-gel.

Preferiblemente, el alcóxido es el tetraetil ortosilicato o tetraetoxisilano, comúnmente conocido como TEOS. De acuerdo con la invención, la cantidad total de SiO₂ expresada como extracto seco sólido está comprendida entre 0,5 y 10 % en peso de la composición de sol-gel líquida anteriormente descrita.

15 De acuerdo con la presente invención, un precursor de óxido de bismuto o cerio es nitrato de bismuto, cloruro de bismuto o nitrato de cerio, acetato de cerio. Otros precursores adecuados son citrato de bismuto, acetato de bismuto, fosfato de bismuto, cloruro de cerio, sulfato de cerio, acetilacetionato de cerio y similares. Ciertas especies también pueden existir bajo sus formas de hidrato que también se incluyen. Preferiblemente, el precursor de óxido de bismuto es nitrato de bismuto y el precursor de óxido de cerio es nitrato de cerio.

20 De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición de recubrimiento puede comprender una mezcla de los precursores de bismuto y cerio.

25 Por lo tanto, la presente invención propone un recubrimiento resistente y uniforme o se puede obtener un recubrimiento sobre un producto proporcionando a la superficie de dicho producto una capa que comprende una matriz de red de óxido de sílice bañada con precursores de óxido de bismuto o cerio uniformemente distribuidos allí. El recubrimiento proporciona mayor resistencia química y mecánica en comparación con recubrimientos no bañados. La presencia de cerio o bismuto en la composición de recubrimiento ventajosamente mejora los desempeños químicos y mecánicos de un sustrato recubierto con este. El baño de bismuto exhibe desempeños incluso mejores que el cerio.

30 Esta capa usualmente es una capa uniforme de una red de óxido de sílice coherente esparcida en un modo de tipo lámina. Las redes de óxido de sílice bañadas de la invención pueden tener poros abiertos o cerrados. Las capas de óxido de sílice bañadas de la invención se forman calentando una capa de gel aplicada y permanecen en el producto como un recubrimiento sólido.

35 Los geles utilizados de acuerdo con la invención son, en particular, geles de óxido de sílice preparados por un procedimiento sol-gel. Los geles se forman *in situ* durante la aplicación al artículo o producto, dando origen a una red de gel uniforme y continuo en la superficie del objeto que se ha de revestir. El óxido metálico de sílice de acuerdo con la invención es SiO₂. El óxido de sílice se puede mezclar con 0,1 a 3% en peso total de la composición de recubrimiento de un óxido de metal seleccionado entre: Al₂O₃, Fe₂O₃, SnO₂, ZrO₂ y/o TiO₂. En otros términos, la composición de recubrimiento comprende, en un contenido expresado en porcentaje en peso (o porcentajes en peso total) del recubrimiento, 0,1 a 3% de dicho óxido de metal. Por seleccionado entre Al₂O₃, Fe₂O₃, SnO₂, ZrO₂ y/o TiO₂ se entiende Al₂O₃, Fe₂O₃, SnO₂, ZrO₂, TiO₂ o cualquier mezcla de estos.

40 De acuerdo con la invención, la composición de recubrimiento comprende, en un contenido expresado como porcentaje en peso total del recubrimiento, 0,4 a 5% de precursor de óxido de bismuto o cerio.

De acuerdo con otra realización de la invención, la composición de recubrimiento comprende, en un contenido total expresado como porcentaje en peso total del recubrimiento, 0,4 a 5% de precursor de óxido de bismuto o cerio.

45 De acuerdo con otra realización de la invención, se puede añadir una sustancia hidrófoba a la composición de recubrimiento. Asimismo, la adición, de acuerdo con la invención, de una sustancia hidrófoba a la mezcla de sol antes o durante la formación del gel asegura que la sustancia hidrófoba se distribuya de manera uniforme en todo el volumen de la red de gel y que se una químicamente por policondensación, por ejemplo a su grupo silanol. De este modo, gracias a la red de gel de sílice bañada con precursor de óxido de bismuto o cerio, fue posible conferir a la superficie así tratada una pronunciada resistencia a la abrasión y durables propiedades repelentes de suciedad.

Las sustancias hidrófobas adecuadas son en general aquellas sustancias hidrófobas que se pueden incorporar en el gel que se forma. Para el procedimiento de la invención, se prefiere el uso de sustancias hidrófobas capaces de distribuirse muy uniformemente en la disolución formadora de gel. Las sustancias hidrófobas utilizadas en el procedimiento de la invención son por lo tanto preferiblemente ligeramente solubles en el disolvente utilizado en el sol-gel o por hidrólisis. Los ejemplos de dichas sustancias son aceites naturales y sintéticos y/o ácidos grasos de cadena larga, preferiblemente ácidos grasos con una cadena de por lo menos seis átomos de carbono y particularmente por lo menos diez átomos de carbono. No obstante, se prefieren particularmente las sustancias hidrófobas y, en particular, silanos, siloxanos y silicona.

Opcionalmente, la resistencia a la humedad puede además aumentar con la adición de zirconio o aluminio. Se puede aumentar particularmente por adición de sales de zirconio o alcóxidos o sales de aluminio o alcóxidos.

El recubrimiento de acuerdo con la presente invención es transparente y se puede depositar por técnicas usuales diferentes para la aplicación de sol-gel. No obstante, el recubrimiento se puede colorear añadiendo componentes colorantes. Los componentes colorantes adecuados pueden ser pigmentos inorgánicos u orgánicos, o tintes orgánicos.

El alcóxido de metal y el alcóxido de silicio comprendidos en la composición de recubrimiento se pueden hidrolizar agitando con agua un catalizador para hidrólisis y un disolvente tal como alcohol, y luego dejando reposar por un tiempo determinado. Como el catalizador, se pueden introducir un ácido inorgánico tal como ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido sulfúrico, o un ácido orgánico tal como ácido acético y ácido nítrico. Como el disolvente, se puede usar un disolvente orgánico soluble en agua representado por alcohol como metanol, etanol, isopropanol y butanol, 2-etoxi-etanol, 1-metoxi-2-propanol, o también se puede usar cetona como acetona y metiletilcetona además de agua. Como el disolvente orgánico soluble en agua, también se pueden mencionar etilcellosolve, butilcellosolve, acetato de cellosolve, alcohol de dicaetona, alcohol tetrahidrofurfúrico y óxido de mesitilo. La mezcla de disolvente orgánico y agua puede además utilizarse para el disolvente. Se ha descubierto en el marco de la presente invención que 2-etoxi-etanol, 1-metoxi-2-propanol son disolventes preferidos para los precursores de óxido de bismuto que tienen una solubilidad limitada en disolventes de sol gel estándar como etanol.

Un recubrimiento de una composición que comprende los compuestos hidrolizados se recubre en un sustrato. El compuesto hidrolizado se recubre sobre la superficie del sustrato de vidrio mediante distintos métodos de recubrimiento. Como el método de recubrimiento, se pueden mencionar un método de recubrimiento con un aplicador de recubrimiento giratorio, un aplicador de recubrimiento con rodillo, un aplicador de recubrimiento por pulverización, un aplicador de recubrimiento con cortina o similar; un método de inmersión; un método de recubrimiento fluido; y un método de grabado tal como serigrafía, huecograbado, grabado de cara curvada. El compuesto hidrolizado se aplica a la superficie de la placa de vidrio como para que la capa pueda tener un espesor de 10 nm a 500 nm después de secar o de tratar con calor.

El sustrato de vidrio con un recubrimiento se seca a una temperatura entre temperatura ambiente y 300°C antes de calentarse a una temperatura superior en general por un par de segundos hasta varias horas. Es preferible que la temperatura de calentamiento se seleccione entre 400°C y 800°C y preferiblemente entre 530°C y 710°C con el fin de templar el vidrio. Concretamente, la temperatura de calentamiento puede oscilar entre 500°C y el punto de ablandamiento del sustrato de vidrio. Es preferible que la temperatura de calentamiento esté en el intervalo de 540°C al punto de ablandamiento, más preferiblemente en el intervalo de 550°C al punto de ablandamiento. Por lo tanto, la lámina de vidrio recubierta podría cortarse en el tamaño requerido, triturarse y lavarse después de templar.

Opcionalmente, una capa base, tal como un recubrimiento anticorrosión, podría también aplicarse antes de depositar el recubrimiento de acuerdo con la invención. Dicha capa base es preferible, por ejemplo, para prevenir que el sodio se desplace de la masa de vidrio. Por ejemplo, una capa base que comprende un óxido de silicio tal como una de tipo SiO_x, en donde x es mayor que 0, podría depositarse por deposición química de vapor (CVD). Otras capas de barrera como óxido de silicio o nitruro de silicio podrían depositarse por deposición química de vapor (CVD) o deposición física de vapor (PVD). Un recubrimiento de baja emisividad conocido podría también depositarse en la superficie del vidrio.

Los recubrimientos de baja emisividad comúnmente se producen por el método de PVD y se usan en cristales dobles o triples. Debido a su resistencia limitada, en general se posicionan en las caras internas del cristal (aquellas caras que miran hacia el interior del cristal) con el fin de limitar el contacto con el entorno externo y evitar la degradación mecánica o química de las propiedades estéticas y/u ópticas. La resistencia mecánica y/o química limitada de los recubrimientos PVD de baja emisividad limita su uso en cristales simples, para uso interior o exterior, o en el caso de cristales dobles o triples en posición externa, es decir, en las caras externas del cristal.

El recubrimiento de acuerdo con la invención ventajosamente aumenta la resistencia mecánica y/o la resistencia química del recubrimiento PVD de baja emisividad prácticamente sin impacto en la propiedad de emisividad del recubrimiento de baja emisividad, lo que permite su uso en las caras externas del cristal.

- De acuerdo con otro aspecto de la invención, las nanopartículas de SiO₂ o Al₂O₃ se pueden añadir a la composición de recubrimiento. Preferiblemente, las nanopartículas de SiO₂ se añaden a la composición de recubrimiento. Preferiblemente, las nanopartículas se añaden a la composición de recubrimiento antes de su deposición en por lo menos una parte de la superficie de la lámina de vidrio. Por lo tanto, se pueden usar varias nanopartículas funcionalizadas, como por ejemplo hidrófilas o hidrófobas o neutras, en disolución o no. Las nanopartículas que podrían utilizarse son, por ejemplo, los siguientes productos: Aerosil 200® de Evonik, como SiO₂ hidrófilo con un diámetro de aproximadamente 12 nm, Aerosil R972 de Evonik como SiO₂ hidrófobo con un diámetro de 16 nm, Nanouse CE-20B (CeO₂ en disolución) de Nissan Chemical, IPA-ST-UP de Nissan Chemical como SiO₂ neutro (tamaño 9/15 - 40/100 nm) en disolución.
- Preferiblemente, las nanopartículas añadidas son nanopartículas de SiO₂ hidrófobo. De hecho, la adición de las nanopartículas de SiO₂ hidrófobas permite lograr un recubrimiento súper-hidrófobo con un ángulo de contacto superior a 150°, incluso después de atemperar. Durante la medición del ángulo de contacto, la gotita no intenta permanecer en la superficie incluso cuando se fuerza el depósito de la gotita.
- La invención también se refiere a un sustrato y particularmente a un vidrio recubierto con el recubrimiento de acuerdo con la presente invención. El sustrato recubierto tiene mayor resistencia química y mecánica en comparación con los sustratos con recubrimientos no bañados. La presencia de cerio o bismuto en la composición de recubrimiento aplicada al sustrato mejora ventajosamente el desempeño químico y mecánico del sustrato recubierto. El baño de bismuto exhibe desempeños incluso mejores que el cerio.
- Un sustrato de acuerdo con la presente invención es un sustrato de vidrio o sustrato de plástico o sustrato de metal. Preferiblemente, el sustrato es un sustrato de lámina de vidrio. El sustrato de lámina de vidrio de acuerdo con la invención comprende en una de sus caras un recubrimiento de acuerdo con la invención.
- El vidrio se caracteriza porque el vidrio recubierto con el recubrimiento duradero se puede calentar directamente sin ninguna protección del recubrimiento, ya que el recubrimiento de acuerdo con la invención es resistente a altas temperaturas.
- El recubrimiento de acuerdo con la invención puede presentar diferentes propiedades como resistencia a las raspaduras, anti-reflejo, anti-huellas digitales, anti-niebla, color. Por consiguiente, los recubrimientos conocidos se pueden preparar aumentando su resistencia química y mecánica. En otros términos, los precursores de óxido de bismuto o cerio son compatibles con recubrimientos conocidos y se pueden añadir a ellos para mejorar su resistencia química y mecánica.
- La presente invención tiene ventajas particulares en relación con láminas de vidrio termo-tratables. La expresión "lámina de vidrio termo-tratable" tal como se emplea en este documento significa que la lámina de vidrio recubierta se adapta para someterse a curvaturas y/o templado térmico y/u operaciones de endurecimiento térmico y/o vidriado de loza y/u otros procedimientos de tratamiento por calor comparables sin crear defectos (p. ej., defectos estéticos en el recubrimiento) y presentando incluso una buena adhesión entre la lámina de vidrio y el recubrimiento. La expresión endurecimiento térmico tiene el mismo significado que térmicamente endurecido. Dichos procedimientos de tratamiento por calor pueden implicar calentar o exponer la lámina de vidrio recubierta a una temperatura mayor que aproximadamente 530°C, por ejemplo, entre 530°C y 735°C y más preferiblemente entre 530°C y 710°C en la atmósfera, durante 2 minutos a 20 minutos, preferiblemente por un máximo de 15 minutos, dependiendo, entre otros, del tipo de estufa y del espesor de la lámina de vidrio. No obstante, también se puede emplear un templado químico.
- Las láminas de vidrio de acuerdo con la presente invención, una vez tratadas con calor, pueden además ofrecer ventajosamente mejores propiedades que el vidrio no tratado por calor convencional en términos de adhesión del recubrimiento al vidrio, resistencia química, resistencia mecánica.
- El término "recubrimiento" se usa en la presente invención del mismo modo para una composición de recubrimiento después de cualquier tratamiento de secado o térmico, y después del tratamiento térmico. Significa después de secar o después de secar y tratar con calor.
- La expresión "disolución de recubrimiento" se emplea en este documento de igual manera para la composición de la disolución del recubrimiento antes de la deposición en la superficie del sustrato y antes de cualquier secado o tratamiento térmico.
- En una realización preferida, el recubrimiento de la invención puede ser continuo y extenderse sobre prácticamente toda la superficie de la lámina de vidrio, es decir, sobre más del 90% de la superficie de la lámina de vidrio, preferiblemente sobre más del 95% de la superficie de la lámina de vidrio.
- El sustrato de vidrio utilizado puede ser un vidrio plano, en particular vidrio flotado de diversos espesores (entre 0,5 y 15 mm, por ejemplo); puede ser vidrio de cal sodada y puede ser claro, extra-claro, de color, grabado, pulido con arena, esmerilado o recubierto, o composiciones particulares para aplicaciones de visualización. Las láminas de vidrio de acuerdo con la invención pueden tener un tamaño mayor que 1m x 1m. Pueden tener tamaños, conocidos

como PLF, de por ejemplo 3,21m x 6m o 3,21m x 5,50m o 3,21m x 5,10m o 3,21m x 4,50m o tamaños, conocidos como DLF, de por ejemplo 3,21m x 2,50m o 3,21m x 2,25m.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el sustrato de vidrio puede ser vidrio de borosilicato.

5 Formar láminas de vidrio recubiertas con mayor resistencia química y mecánica de acuerdo con la invención puede comprender las siguientes etapas:

- proveer una lámina de vidrio;
- aplicar un recubrimiento de una composición que comprende un gel de sílice formador de una red hidrolizable y precursores de óxido de bismuto o cero en una superficie de la lámina de vidrio;
- 10 secar el recubrimiento a una temperatura que no exceda 300°C, preferiblemente que no exceda 250°C, más preferiblemente alrededor de 150-200°C, de modo que el recubrimiento se seque, es decir, la mayor parte del disolvente orgánico se evapore y la red de sílice se reticule y se adhiera al vidrio; esto puede tomar alrededor de 30 segundos hasta 20 minutos, preferiblemente de 1 a 10 minutos.

15 El recubrimiento se puede aplicar por cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo, los procedimientos de recubrimiento con rodillo o recubrimiento cortina, el procedimiento de pulverización o de flujo o recubrimiento por inmersión. También se puede emplear el método de serigrafía, especialmente si se deben recubrir solamente porciones de la lámina de vidrio, o un método de impresión digital (chorro de tinta, por ejemplo). Otros métodos de aplicación son recubrimiento giratorio, huecograbado o grabado de cara curvada.

20 Preferiblemente, una lámina de vidrio de acuerdo con la invención, una vez térmicamente endurecida, se puede utilizar como vidrio de seguridad en edificios, de conformidad con la norma EN12150-1:2000. Preferiblemente, una lámina de vidrio de acuerdo con la invención, una vez térmicamente endurecida, se rompe de conformidad con la prueba de fragmentación de la norma prEN14-179-1:2001 o EN1863-1:2000.

Preferiblemente, una lámina de vidrio de acuerdo con la invención, una vez térmicamente endurecida, se usa como puerta de ducha, mesa, pantalla de visualización.

25 Las realizaciones de la invención se describirán ahora a modo de ejemplo solamente, para comparación con los ejemplos comparativos no de acuerdo con la invención. Para simplificación, la descripción que sigue es con referencia a una lámina de vidrio, pero se ha de entender que el recubrimiento de acuerdo con la invención se puede aplicar en cada superficie destinada a tener propiedades mecánicas resistentes, por ejemplo para puertas de duchas, paredes y en automóviles, para el lateral o el parabrisas o ventanillas retroiluminadas.

30 El recubrimiento obtenido de acuerdo con la presente invención se adapta particularmente para sustrato sometido a sustancias agresivas o ambientes húmedos.

35 Una clase de sustrato podría ser una puerta para ducha, en donde el recubrimiento está en contacto con diferentes sustancias agresivas (productos de limpieza ácidos, básicos), y en un ambiente húmedo. Por lo tanto, el recubrimiento de acuerdo con la invención deberá resistir estas agresiones diarias. Asimismo, una ducha a menudo se limpia con una esponja o paño. El recubrimiento de acuerdo con la invención deberá resistir estas demandas (abrasión mecánica). Para ensayar la resistencia mecánica del recubrimiento son posibles diferentes pruebas de acuerdo con la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1: preparación ion de un recubrimiento de SiO₂ bañado con bismuto de acuerdo con la invención

40 Se agitan 0,058 g de nitrato de bismuto, 1,00 g de acetil acetona y 18 ml de 2-etoxi-etanol durante 30 min. El nitrato de bismuto utilizado aquí es pentahidrato de nitrato de bismuto. Se añaden gota a gota 4,22 g de tetraetilortosilicato y una disolución diluida de 0,03 g ácido acético glaciado en 1,00 ml de agua. La disolución resultante se mantiene agitada durante 18 horas a temperatura ambiente para permitir la hidrólisis y las reacciones de condensación para formar un sol-gel. Aproximadamente 2 ml de la disolución se depositan luego por recubrimiento giratorio en un vidrio transparente limpio. El vidrio se seca luego a 160°C durante 12 minutos y después se atempera térmicamente al aire durante 3,5 min a 650°C.

Ejemplo 2: preparación de un recubrimiento de SiO₂ bañado con cerio de acuerdo con la invención

50 Se agitan 0,10 g de hidrato de acetato de cerio (III) en una mezcla de 11,50 g de etanol y 15,00 g de isopropanol durante 30 min. Se añaden 6,25 g de tetraetilortosilicato. Una disolución de 0,02 g de ácido nítrico 1 M, 0,06 g de ácido acético glaciado y 1,08 g de agua se añadió gota a gota a la disolución. La disolución resultante se dejó agitar durante 18 horas. Se depositaron luego aproximadamente 2 ml de la disolución por recubrimiento giratorio en un

vidrio claro transparente. El vidrio luego se secó a 160°C durante 12 minutos y después se atemperó térmicamente al aire durante 3 min 30 a 650°C.

Ejemplo 3: preparación de un recubrimiento de SiO₂ con baño de bismuto de acuerdo con la invención y aplicación en un sustrato de vidrio recubierto de PVD de baja emisividad

5 Se agitan 24,3 g de pentahidrato de nitrato de bismuto y 100,0 g de acetilacetona en 1800,0 g de 2-etoxi-etanol durante 30 min. Se añaden 422,0 g de tetraetilortosilicato. Se añade gota a gota una disolución de 3,0 g de ácido acético glaciado y 108,0 g de agua a la disolución. La disolución resultante se deja agitar durante 18 horas a temperatura ambiente. Se depositan luego aproximadamente 2 ml de la disolución por recubrimiento giratorio a 1000 rotaciones por minuto en un sustrato de vidrio de PVD de baja emisividad (se comercializa con el nombre Planibel AS de AGC). El sustrato luego se seca a 160°C durante 12 minutos y después se atempera al aire durante 4 min a 670°C.

Ejemplo 4: preparación de un recubrimiento de SiO₂ con baño de bismuto de acuerdo con la invención y aplicación en un sustrato de vidrio recubierto de PVD de baja emisividad

15 Se agitan 0,81 g de pentahidrato de nitrato de bismuto y 0,33 g de acetilacetona en 200,27 g de 2-etoxi-etanol durante 30 min. Se añaden 46,87 g de tetraetilortosilicato. Se añade gota a gota una disolución de 0,33 g de ácido acético glaciado y 12,0 g de agua a la disolución. La disolución resultante se deja agitar durante 48 horas a temperatura ambiente. Se depositan luego aproximadamente 2 ml de la disolución por recubrimiento giratorio a 2000 rotaciones por minuto en un sustrato de vidrio recubierto de PVD de baja emisividad (comercialmente disponible con el nombre Smart 51 de AGC). El sustrato luego se seca a 160°C durante 12 minutos y después se atempera térmicamente al aire por 5 min 30 a 650°C.

Ejemplo 5: preparación del recubrimiento de SiO₂ con baño de cerio de acuerdo con la invención y aplicación en un sustrato de vidrio recubierto con PVD de baja emisividad

25 Se agitan 0,074 g de hexahidrato de nitrato de cerio (III) y 0,066 g de etilacetato en 121,66 g de 2-etoxi-etanol durante 30 min. Se añaden 20,83 g de tetraetilortosilicato. Se añade gota a gota una disolución de 0,018 g de ácido nítrico al 65% en peso y 7,20 g de agua gota a gota a la disolución. La disolución resultante se deja agitar durante 48 horas a temperatura ambiente. Se depositan luego aproximadamente 2 ml de la disolución por recubrimiento giratorio a 2000 rotaciones por minuto en un sustrato de vidrio recubierto de PVD de baja emisividad (comercialmente disponible con el nombre Smart 51 de AGC). El sustrato luego se seca a 160°C durante 12 minutos y luego se atempera térmicamente al aire por 5 min 30 a 650°C.

30 **Ejemplo comparativo 1: preparación de un recubrimiento de SiO₂**

Se agitan 46,8 g de tetraetilortosilicato en 200 ml de 2-etoxi-etanol durante 30 min. Se añaden gota a gota 0,33 g de ácido acético glaciado en 20 ml de agua. La disolución resultante se deja agitar durante 18 horas. Se depositan luego aproximadamente 2 ml de la disolución por recubrimiento giratorio en un vidrio claro limpio. El vidrio luego se seca a 160°C durante 12 minutos y se atempera térmicamente al aire durante 3 min 30 a 650°C.

35 **Ejemplo comparativo 2: preparación de un recubrimiento de SiO₂ en un sustrato de vidrio recubierto de PVD de baja emisividad**

40 La disolución preparada en el ejemplo comparativo 1 se deposita por recubrimiento giratorio a 1000 rotaciones por minuto en un sustrato de vidrio recubierto de PVD de baja emisividad (se comercializa con el nombre Planibel AS de AGC). El sustrato luego se seca a 160°C por 12 minutos y después se atempera térmicamente al aire durante 4 min a 670°C.

Ejemplo comparativo 3: preparación de un recubrimiento de SiO₂

45 Se agitan 46,3 g de tetraetilortosilicato en 200,2 ml de 2-etoxi-etanol durante 30 min. Se añaden gota a gota 0,33 g de ácido acético glaciado en 12 ml de agua. La disolución resultante se deja agitar durante 24 horas a temperatura ambiente. Se depositan luego aproximadamente 2 ml de la disolución por recubrimiento giratorio a 2000 rotaciones por minuto en un sustrato de vidrio recubierto de PVD de baja emisividad (comercializado con el nombre Smart 51 de AGC). El vidrio luego se seca a 160°C durante 12 minutos y después se atempera térmicamente al aire durante 5 min 30 a 650°C.

Desempeño con respecto a resistencia mecánica de los recubrimientos ensayados

50 Los recubrimientos preparados en los ejemplos 1 y 2 y en el ejemplo comparativo 1 se sometieron a una prueba de abrasión con un Elcometer 1720 Abrasion and Washability Tester. La prueba consistió en frotar el vidrio recubierto durante 500, 1000, 2000 o 3000 ciclos con un cepillo de cerdas de nylon como se describe en la norma ASTM D2486. La superficie se examina a reflejo bajo la luz. Si el aspecto del área erosionada es distinguible, la muestra se

considera "ko", lo que significa que no tiene buena resistencia mecánica. Si no hay diferencia entre el área erosionada y el área no erosionada, el recubrimiento se considera "ok", lo que significa que tiene buena resistencia mecánica de acuerdo con la invención. Los resultados de la prueba se resumen en la Tabla 1:

5 **Tabla 1: evaluación de resistencia a la abrasión de diversos recubrimientos de SiO₂ bañados y no bañados después de n ciclos de frotado**

Muestras	Material bañado	% Extracto seco de material baño	500 ciclos	1000 ciclos	2000 ciclos	3000 ciclos
Ej.1	Bi	0,11%	ok	ok	ok	ok
Ej. 2	Ce	0,15%	ok	ok	ok	ok
Comp. Ex 1	-	0,00%	ok	ko	ko	ko

Desempeño con respecto a la resistencia química de los recubrimientos ensayados

10 Resistencia al ácido: los recubrimientos preparados siguiendo los ejemplos 1 y 2 y en el ejemplo comparativo 1 se sometieron a inmersión química a temperatura ambiente en una disolución acuosa de HCl 0,1 mol/l. Las muestras se sumergen por completo en la disolución con el fin de tener un área no sumergida utilizada como referencia. Después de la inmersión, las muestras se enjuagan con agua desionizada y se dejan en atmósfera ambiente para secar.

15 Resistencia a álcali: los recubrimientos se prepararon siguiendo los ejemplos 1 y 2 y en el ejemplo comparativo 1 se sometieron a inmersión química a temperatura ambiente en una disolución acuosa de NaOH 0,1 mol/l. La muestra no se sumerge por completo en la disolución con el fin de tener un área no sumergida utilizada como referencia. Después de la inmersión, las muestras se enjuagan con agua desionizada y se dejan a temperatura ambiente para secarse.

20 Para ambas pruebas (resistencia a ácido y resistencia a álcali), la evaluación se realiza por observación de la muestra bajo un cielo artificial para determinar si se pueden observar decoloración/deslaminación puntual/defectos en la muestra. Si el aspecto del área sumergida es distinguible del área no sumergida, la muestra se considera "ko", lo que significa que no tiene buena resistencia al medio considerado (ácido o alcalino). Si no hay diferencia entre el área sumergida y el área no sumergida, el recubrimiento se considera "ok", lo que significa que tiene buena resistencia al medio considerado (ácido o alcalino).

Muestras	Material de baño	% Extracto seco de material de baño	Inmersión HCl 4 horas	Inmersión HCl 24 horas	Inmersión HCl 48 horas	Inmersión NaOH 4 horas	Inmersión NaOH 24 horas	Inmersión NaOH 48 horas
Ej.1	Bi	0,11%	ok	ok	ok	ok	ok	ok
Ej. 2	Ce	0,10%	ok	ok	ok	ok	ok	ok
Ej. comp. 1	-	0,00%	ok	ko	ko	ko	ko	ko

Desempeño con respecto a resistencia a la humedad del recubrimiento ensayado

25 Las muestras preparadas siguiendo los ejemplos 1 y 2 y en el ejemplo comparativo 3 se expusieron a un entorno de gran humedad en una cámara húmeda cerrada a 40°C y 95 % humedad relativa siguiendo la norma EN1096-2.

Muestras	Material de baño	% Extracto seco de material de baño	Exposición 1 día	Exposición 2 días	Exposición 5 días	Exposición 10 días	Exposición 20 días
Ej. 1	Bi	0,11%	ok	ok	ok	ok	ok
Ej. 2	Ce	0,10%	ok	ok	ok	ok	ok

Muestras	Material de baño	% Extracto seco de material de baño	Exposición 1 día	Exposición 2 días	Exposición 5 días	Exposición 10 días	Exposición 20 días
Ej. comp. 1	-	0,00%	ok	ko	ko	ko	ko

Desempeño con respecto a la resistencia mecánica de los recubrimientos ensayados en sustrato de vidrio recubierto de PVD de baja emisividad

- 5 Los recubrimientos preparados en los ejemplos 3, 4 y 5 y en los ejemplos comparativos 2 y 3 se sometieron a una prueba de frote húmedo automática de acuerdo con la norma EN1096: una cabeza de teflón circular cubierta con un paño de algodón se fricciona sobre el recubrimiento con una carga incorporada constante. La abrasión del algodón sobre la superficie cubierta dañará (extraerá) el recubrimiento después de una determinada cantidad de ciclos. El algodón se debe mantener húmedo con agua desionizada durante toda la prueba. La velocidad se debe ajustar entre 60 y 90 oscilaciones completas (de un lado al otro)/minuto. La evaluación se realiza por observación de
- 10 la muestra bajo un cielo artificial para determinar si se observa decoloración/raspaduras en la muestra. Si el aspecto del área erosionada es significativamente distinguible, la muestra se considera "ko", lo que significa que no tiene buena resistencia mecánica. Si hay una ligera diferencia en la coloración sin deslaminación de los recubrimientos y sin raspaduras en el recubrimiento, el recubrimiento se considera "aceptable", lo que significa que tiene mejor resistencia mecánica. Si no hay diferencia entre el área erosionada y el área no erosionada, el recubrimiento se
- 15 considera "ok", lo que significa que tiene buena resistencia mecánica de acuerdo con la invención. Los resultados de las pruebas se resumen en las Tablas 2 y 3:

Tabla 2: evaluación de la resistencia a la abrasión de diversos recubrimientos de SiO₂ en muestras recubiertas de PVD de baja emisividad (Planibel AS) después de n ciclos de frote

Muestras	Material de baño	% Extracto seco de material de baño	500 ciclos	1000 ciclos
Sustrato de vidrio recubierto con PVD de baja emisividad recubierto con recubrimiento sol-gel del Ej. 3	Bi	0,14%	ok	ok
Sustrato de vidrio recubierto de PVD de baja emisividad con recubrimiento sol-gel del Ej. comp. 2	-	-	ko	ko
Sustrato de vidrio recubierto de PVD de baja emisividad sin recubrimiento sol-gel	-	-	ko	ko

20 Tabla 3: evaluación de resistencia a la abrasión de diversos recubrimientos de SiO₂ en muestras de PVD de baja emisividad (Smart 51) después de 1000 ciclos de frote

Muestras	Material de baño	% Extracto seco de material de baño	1000 ciclos
Sustrato de vidrio recubierto de PVD de baja emisividad recubierto con recubrimiento sol-gel del Ej. 4	Bi	0,14%	ok
Sustrato de vidrio recubierto de PVD de baja emisividad recubierto con recubrimiento sol-gel del Ej. 5	Ce	0,49%	aceptable
Sustrato de vidrio recubierto de PVD de baja emisividad recubierto con recubrimiento sol-gel del Ej. comp. 3	-	-	ko

Los resultados de las Tablas 2 y 3 exhiben un mejor desempeño obtenido con recubrimientos bañados con cerio o bismuto. La Tabla 3 exhibe además que la mejora es más significativa con bismuto incluso cuando se usa en un contenido inferior.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para mejorar la resistencia mecánica y química de un recubrimiento de gel de sílice que forma una red hidrolizable provisto en la superficie de un sustrato de vidrio, caracterizado porque a la superficie se le aplica una composición de recubrimiento que comprende un gel de sílice que forma una red hidrolizable bañado con un precursor de óxido de cerio, y el sustrato de vidrio recubierto se trata con calor entre 530°C y 735°C o se temple químicamente.
- 10 2. Procedimiento para aumentar la resistencia mecánica y química de un recubrimiento de gel de sílice que forma una red hidrolizable provisto en la superficie de un sustrato de vidrio, caracterizado porque a la superficie se le aplica una composición de recubrimiento que comprende un gel de sílice que forma una red hidrolizable, bañado con un precursor de óxido de bismuto.
3. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el precursor de bismuto o cerio está presente a un nivel expresado en porcentaje en peso del recubrimiento comprendido entre 0,4 y 5% en peso.
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el recubrimiento cubre toda o prácticamente toda la superficie del sustrato.
- 15 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el recubrimiento está en contacto directo con el sustrato.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 que comprende otra etapa de calentamiento del sustrato de vidrio después de que el vidrio ha sido recubierto.
7. Sustrato obtenido por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 20 8. Sustrato obtenido por el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el sustrato de vidrio se trata con calor.
9. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la lámina de vidrio es de un vidrio templado.