

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT

1 Titulo de la Invención(200 caracteres o espacios máximos)

SUSTRATO QUE TIENE UN RECUBRIMIENTO FUNCIONAL Y UNA CAPA PROTECTORA TEMPORAL

2 Datos del Solicitante / Titular

Nombre:	SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE	Dirección Electrónica:	sic@castellanosyco.co
Dirección:	18, Avenue dAlsace, 92400 Courbevoie, FRANCIA	Domicilio/País de constitución:	FRANCIA - HAUTS-DE- SEINE - COURBEVOIE
Identificación: ☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☒ EMPRESA EXTRANJERA ☐ PASAPORTE Número: 1044512-			

3 Solicitantes

	Apellidos - Nombres o Razón Social	Tipo	Identificación
1.	SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE	NN	1044512

4 Datos del Inventor

Nombre:		NICOLAS NADAUD		Dirección Electrónica:		sic@castellanosyco.co																																	
Dirección:		97, Rue de la Santé, F-75013 París, FRANCIA		Domicilio/País de constitución:		FRANCIA - PARIS - PARIS																																	
Identificación: ☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT ☐ PASAPORTE ☒ No Aplica Número: -																																							
5 Inventor(es)																																							
<table><tr><th colspan="3">Apellidos - Nombres</th><th colspan="2">Domicilio</th></tr><tr><td>1.</td><td colspan="2">NADAUD NICOLAS</td><td colspan="2">FRANCIA</td></tr><tr><td>2.</td><td colspan="2">MORLENS STEPHANIE</td><td colspan="2">FRANCIA</td></tr><tr><td>3.</td><td colspan="2">RACHET VINCENT</td><td colspan="2">FRANCIA</td></tr></table>								Apellidos - Nombres			Domicilio		1.	NADAUD NICOLAS		FRANCIA		2.	MORLENS STEPHANIE		FRANCIA		3.	RACHET VINCENT		FRANCIA													
Apellidos - Nombres			Domicilio																																				
1.	NADAUD NICOLAS		FRANCIA																																				
2.	MORLENS STEPHANIE		FRANCIA																																				
3.	RACHET VINCENT		FRANCIA																																				
6 Datos Inventor(es)																																							
<table><tr><th colspan="2">País de Residencia</th><th colspan="2">Departamento/Estado</th><th colspan="2">Ciudad</th><th colspan="2">Dirección</th></tr><tr><td>1.</td><td>FRANCIA</td><td colspan="2">PARIS</td><td colspan="2">PARIS</td><td colspan="2">97, Rue de la Santé, F-75013 París, FRANCIA</td></tr><tr><td>2.</td><td>FRANCIA</td><td colspan="2">PARIS</td><td colspan="2">PARIS</td><td colspan="2">13, Rue des Cloys, F-75018 Paris, FRANCIA</td></tr><tr><td>3.</td><td>FRANCIA</td><td colspan="2">HAUTS-DE-SEINE</td><td colspan="2">MONTROUGE</td><td colspan="2">146, Avenue Henri Ginoux, F-92120 Montrouge, FRANCIA</td></tr></table>								País de Residencia		Departamento/Estado		Ciudad		Dirección		1.	FRANCIA	PARIS		PARIS		97, Rue de la Santé, F-75013 París, FRANCIA		2.	FRANCIA	PARIS		PARIS		13, Rue des Cloys, F-75018 Paris, FRANCIA		3.	FRANCIA	HAUTS-DE-SEINE		MONTROUGE		146, Avenue Henri Ginoux, F-92120 Montrouge, FRANCIA	
País de Residencia		Departamento/Estado		Ciudad		Dirección																																	
1.	FRANCIA	PARIS		PARIS		97, Rue de la Santé, F-75013 París, FRANCIA																																	
2.	FRANCIA	PARIS		PARIS		13, Rue des Cloys, F-75018 Paris, FRANCIA																																	
3.	FRANCIA	HAUTS-DE-SEINE		MONTROUGE		146, Avenue Henri Ginoux, F-92120 Montrouge, FRANCIA																																	
7 Datos del Representante Legal / Apoderado																																							

Nombre:	MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO	Dirección Electrónica:	sic@castellanosyco.co
Dirección:	CALLE 94A 7A 09	Domicilio/País de constitución:	COLOMBIA - BOGOTA D.C. - BOGOTA D.C.
Identificación: ☒ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT ☐ PASAPORTE Número: 39779654-			
Presentación de Poder			
Año de Radicación			
Número de Radicación			
8	Datos Solicitud: PCT / WO		
Número Solicitud:	PCT/FR2014/052040	Fecha Solicitud:	05/08/2014
Número Publicacion:	WO 2015/019022	Fecha Publicacion:	12/02/2015
9	Declaraciones de prioridad	☒ SI ☐ NO	
1.	(33) País de origen FRANCIA	Codigo del país FR	(31) No. Solicitud 1357778
			(32) Fecha 05/08/2013
10	Reivindicaciones		
Número reivindicaciones:		15	Pago Reivindicaciones: Si
11	Reducción de tasas.		
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente. ☐ SI ☒ NO Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
☐ Micro, pequeñas y medianas empresas ☐ Universidades públicas o privadas ☐ Entidades sin ánimo de lucro			

Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos

12 Documentos Anexos

- ☒ Reivindicaciones
- ☒ Descripción
- ☐ Dibujos y/o Figuras
- ☒ Resumen
- ☐ Certificado Depósito Material Biológico
- ☐ Uso de Conocimiento tradicional
- ☐ Listado de secuencias
- ☐ Artes finales 12 x 12 cm
- ☐ Poderes, si fuere el caso
- ☐ Copia de la primera solicitud si se reivindica prioridad
- ☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☒ Otros Anexos

SUSTRATO QUE TIENE UN RECUBRIMIENTO FUNCIONAL Y UNA CAPA PROTECTORA TEMPORAL

La invención se refiere a la protección de sustratos, preferentemente sustratos de vidrio, que tienen -al menos- un recubrimiento funcional. Estos sustratos son objeto de pasos de transporte, procesamiento y almacenamiento.

Se conoce el uso de artículos que comprenden sustratos que llevan recubrimientos funcionales para aportarle a dichos sustratos propiedades ópticas (capas de espejo o antirreflectantes), propiedades térmicas (capas de baja emisividad, de control solar o de protección solar, especialmente a base de capas de plata), o propiedades eléctricas (capas antiestáticas, capas conductoras transparentes).

Muchos recubrimientos funcionales depositados sobre sustratos tienen una baja resistencia mecánica, especialmente un alto nivel de rasguños y una baja resistencia a la abrasión. Por último, algunos recubrimientos funcionales están sujetos a corrosión durante el almacenamiento, especialmente en un ambiente húmedo.

En particular, los sustratos con recubrimientos funcionales a base de capas metálicas, por ejemplo a base de plata o de una aleación a base de plata, presentan estos inconvenientes. Estos sustratos se utilizan generalmente como acristalamiento laminado o acristalamiento múltiple, doble o triple para aplicaciones de control solar y baja emisividad. Así, los recubrimientos funcionales deliberadamente se encapsulan en el acristalamiento.

La empresa Saint-Gobain comercializa los sustratos de vidrio que tienen recubrimientos funcionales de este tipo con la marca Cool-Lite®. Estos sustratos tienen muy buenos rendimiento óptico (LT, color) y rendimiento térmico (factor solar). Estos rendimientos se obtienen debido a los recubrimientos funcionales que comprenden complejos multicapas; en particular, con más de diez capas delgadas de diferentes espesores y de diferentes naturalezas.

Estos sustratos son sometidos a varios pasos de procesamiento tales como pasos de corte, lavado, formación de los bordes, montaje o tratamientos térmicos del tipo de templado, recocido o curvado. Es común y práctico llevar a cabo el montaje y los diversos tratamientos en un lugar distinto de aquel donde se fabrica el sustrato que tiene el recubrimiento funcional. Por lo tanto, estos sustratos son sometidos a pasos de almacenamiento y transporte.

Las tensiones mecánicas capaces de generar deficiencias del tipo de rasguños son numerosas y -en particular- comprenden:

- el paso de almacenar los sustratos después de la deposición del recubrimiento funcional en el sitio de producción;

- el paso de mover los sustratos, apilados o no, desde el sitio de producción al sitio de procesamiento;

- el paso de darle forma y almacenar en el sitio de procesamiento;

- el paso de lavar en un ambiente húmedo realizado -por ejemplo- antes de un tratamiento térmico o montaje como unidad de acristalamiento doble (DGU, *por sus siglas en inglés*) o como unidad de acristalamiento triple (TGU, *por sus siglas en inglés*);

- los pasos de pasar por rodillos, por ejemplo sobre los rodillos del horno con el fin de aplicar un tratamiento térmico, especialmente en el caso de sustratos bifuncionalizados que tienen recubrimientos funcionales en cada cara.

La visibilidad de los rasguños, una vez que estos se han generado, aumenta considerablemente cuando el sustrato es sometido a un tratamiento térmico del tipo de templado. El nivel de rasguños de estos sustratos es perjudicial desde el punto de vista estético y desde el punto de vista de la eficiencia de producción. En efecto, los rasguños no visibles antes del tratamiento térmico, que sólo se revelan con posterioridad, pueden generar una tasa anormalmente alta de chatarra. Por ello, la pérdida en términos económicos es aún mayor, ya que la chatarra del sustrato tiene incorporado el costo del tratamiento térmico.

Los recubrimientos funcionales complejos y especialmente aquellos que comprenden finas capas metálicas a base de plata también tienen una baja resistencia a la abrasión. Estas tensiones mecánicas pueden producir defectos distintos de los rasguños, tales como el desprendimiento parcial o total de una o más capas del recubrimiento funcional.

Los fenómenos de corrosión también pueden producirse según la naturaleza de los materiales que constituyen los recubrimientos funcionales. Pero, sobre todo, su ocurrencia depende en gran medida de las condiciones de humedad, temperatura y duración de los diferentes pasos de movimiento, almacenamiento, lavado y tratamiento térmico. Los recubrimientos funcionales que comprenden -en particular- capas metálicas o capas a base de óxidos higroscópicos son sensibles a la humedad.

Todos los defectos o rasguños del recubrimiento funcional, ya sea por corrosión o por tensiones mecánicas, pueden perjudicar no sólo la estética sino también la óptica o el rendimiento energético del sustrato. El manejo de sustratos que tienen tales capas requiere muchas precauciones durante los pasos de transporte, procesamiento o almacenamiento.

Se conoce la protección de la superficie del sustrato con películas de polímeros adhesivos desprendibles. Estas películas pueden depositarse en estado sólido (como por ejemplo en la solicitud EP-A-1 610 940), o en estado líquido (patente estadounidense

número 5.866.199). Estas soluciones utilizan películas desprendibles que presentan los siguientes inconvenientes:

- elevado costo
- un paso de desprendimiento que es largo, tedioso y capaz de dejar rastros del agente que proporciona la unión entre el sustrato y la película;
- una posible delaminación del recubrimiento funcional durante la fase de desprendimiento; y
- la necesidad de manejar los desechos de las películas desprendidas.

A veces, la deposición de una misma película desprendible en estado sólido sobre sustratos de gran tamaño es difícil y puede requerir el uso de varias películas. Se presentan problemas cuando se realiza la unión de las películas:

- una porción del recubrimiento funcional no está cubierta por una u otra de las películas y -en este caso- la protección es incompleta; o bien
- la superposición de películas, que potencialmente deriva en riesgos durante el corte del sustrato.

También se han desarrollado películas poliméricas obtenidas de una fase líquida y que pueden eliminarse por medio de una limpieza con soluciones acuosas. Por ejemplo, la solicitud WO 00/50354 revela películas obtenidas a partir de soluciones acuosas de polímeros acrílicos que se pueden eliminar fácilmente con agua, ya que el polímero en sí mismo es hidrosoluble.

La solicitud WO 01/02496 revela una capa destinada a proteger temporalmente un sustrato durante un paso de transporte, manipuleo o almacenamiento mediante la aplicación de un recubrimiento protector desprendible. El recubrimiento puede ser una película que se obtiene a partir de soluciones acuosas de polímeros. Los polímeros que constituyen la película pueden seleccionarse de homopolímeros o copolímeros de almidón o caseína, polímeros derivados de proteínas, polímeros acrílicos, poliácridamidas, polímeros de óxido de polialquileño, acetato de polivinilo, alcoholes polivinílicos, polivinilpirrolidona, copolímeros de ácido acrílico y estireno, copolímeros de ácido acrílico y etileno, copolímeros de celulosa y derivados de celulosa.

Con preferencia, la capa protectora se elimina por medio del lavado acuoso. Según una forma de realización que no es la preferida, este recubrimiento también puede eliminarse por descomposición térmica o combustión.

Las capas protectoras temporales que pueden ser eliminadas durante el lavado no tienen la capacidad de proteger el sustrato contra la corrosión húmeda durante el almacenamiento. Pero, sobre todo, estas capas no protegen el recubrimiento funcional

durante las fases de lavado. Además, también tienen el inconveniente de que se genera una contaminación de la máquina lavadora de la empresa encargada del procesamiento.

Las soluciones que ofrece la técnica previa no son suficientemente eficaces para limitar el contacto entre el recubrimiento funcional y los elementos químicos, entre los que se incluyen agua líquida o vapor de agua, que puede conducir a la corrosión fría durante los varios pasos de almacenamiento o de procesamiento.

Por lo tanto, existe la necesidad de proteger temporalmente los sustratos que tienen un recubrimiento funcional durante los pasos de producción, procesamiento, transporte o almacenamiento. La protección temporal debe ser lo suficientemente durable como para permitir la protección de la superficie del sustrato, tanto contra deterioros físicos como contra la corrosión en un ambiente húmedo o durante un paso de lavado.

Para este propósito, un objeto de la invención es un artículo que comprende un sustrato compuesto por dos caras principales que definen dos superficies principales separadas por bordes, dicho sustrato tiene:

- un recubrimiento funcional depositado -al menos- sobre una porción de una superficie principal; y
 - una capa protectora temporal depositada -al menos- sobre una porción del recubrimiento funcional;
- caracterizado porque:
- la capa protectora temporal tiene un espesor de 1 micrómetro, como mínimo;
 - la capa protectora temporal no es hidrosoluble;
 - la capa protectora temporal se obtiene a partir de una composición que comprende compuestos de (met)acrilato.

La capa protectora temporal se cura por secado, mediante curado por infrarrojo, por irradiación ultravioleta o por un haz de electrones.

La capa protectora temporal se obtiene a partir de una composición líquida que comprende compuestos de (met)acrilato seleccionados entre monómeros, oligómeros, prepolímeros o polímeros que comprenden al menos una función (met)acrilato.

La capa protectora temporal según la invención está específicamente diseñada para ser eliminada durante un tratamiento térmico del tipo de templado, recocido o curado a una temperatura suficiente para permitir su eliminación por descomposición térmica. Sorprendentemente, esta capa protectora temporal se elimina sin dañar las propiedades ópticas del sustrato que tiene el recubrimiento funcional. Un único y mismo paso de tratamiento térmico del sustrato protegido permite eliminar la protección del sustrato y aportarle al sustrato ciertas propiedades o conformación (sustrato templado o curado).

Con preferencia, el sustrato protegido, es decir el sustrato que tiene la capa protectora temporal no ha sido sometido a un tratamiento térmico del tipo de templado, recocido o curvado; es decir, un tratamiento térmico a una temperatura por encima de 200 °C o por encima de 400 °C. El sustrato protegido no está templado ni curvado.

5 Con preferencia, el sustrato que tiene el recubrimiento funcional no ha sido sometido a un tratamiento térmico a alta temperatura del tipo de templado, recocido y curvado, es decir tratamiento térmico a una temperatura por encima de 200 °C o por encima de 400 °C. Esto significa que el artículo formado por el sustrato y el recubrimiento funcional no ha sido sometido a un tratamiento térmico a alta temperatura. Esto también
10 significa que el proceso no comprende un paso de tratamiento térmico a alta temperatura; es decir, un tratamiento térmico a una temperatura por encima de 200 °C o por encima de 400 °C, entre la deposición del recubrimiento funcional y la deposición de la capa protectora temporal.

Esta capa protectora temporal comprende esencialmente materiales orgánicos del
15 tipo de polímero de (met)acrilato. Su formulación química permite una combustión rápida y completa durante un tratamiento térmico y sólo genera -durante su descomposición- moléculas volátiles que son fáciles de eliminar.

Esta capa insoluble en agua permite obtener una protección eficaz durante la etapa de lavado y contra la corrosión húmeda.

20 Sorprendentemente, la protección se mantiene incluso cuando el sustrato atraviesa sucesivas operaciones de corte. En efecto, los sustratos protegidos según la invención parecen protegerse contra los mecanismos de corrosión que podrían iniciarse en un lado de la cara completa, pero también desde el borde cortante. Por lo tanto, los sustratos según la invención pueden cortarse varias veces sin que sea necesario
25 modificar la capa protectora y sin perder las funciones de protección mecánica y química.

Otro objeto de la invención es el proceso para proteger dicho artículo y la línea de producción para un sustrato protegido según la invención. En el resto del texto, las formas de realización preferidas se aplican de la misma manera a los diversos objetos de la invención: el sustrato, el proceso y la línea de producción.

30 La solicitud WO 01/02496 no menciona polímeros comparables a los compuestos de (met)acrilato utilizados según la invención. Esta solicitud revela capas protectoras preferentemente orgánicas que son hidrosolubles, especialmente a base de alcohol de polivinilo, y que son fácilmente hidrolizables. Dichas capas no responden al problema de la invención que -especialmente- radica en resistir la corrosión en un ambiente húmedo o
35 durante el lavado antes del procesamiento.

Pero, sobre todo, aunque este documento contempla la eliminación de una capa protectora temporal orgánica por medio de la descomposición térmica durante un tratamiento del tipo de templado, desalienta el proceder de esta manera. En efecto, se menciona expresamente que la eliminación por combustión no se utiliza preferentemente cuando los sustratos comprenden un recubrimiento funcional depositado por pulverización catódica con magnetrón.

Sorprendentemente, la capa protectora temporal según la invención puede eliminarse completamente durante un tratamiento térmico por descomposición sin dañar las propiedades ópticas, energéticas o térmicas conferidas al sustrato por el recubrimiento funcional. Estas características ventajosas se obtienen incluso cuando el recubrimiento funcional se ha depositado por pulverización catódica con magnetrón.

Se prevé que la capa protectora temporal según la invención se aplique preferentemente a la salida de la línea de producción de sustratos que tienen recubrimientos funcionales. El paso de la deposición puede ser fácilmente incorporado en el proceso para la fabricación del sustrato que tiene el recubrimiento funcional.

La aplicación de una capa protectora temporal obtenida a partir de una composición líquida que está esencialmente libre de disolvente y que preferentemente se cura por radiación ultravioleta, curado por infrarrojo o un haz de electrones es particularmente ventajosa. La elección de esta tecnología libre de disolventes simplifica considerablemente la implementación industrial de un proceso que comprende un paso de aplicar dicha capa. La ausencia de disolvente hace posible evitar la instalación de un dispositivo para el secado, la recuperación y el tratamiento de los vapores del disolvente que no deben ser emitidos a la atmósfera. Las modificaciones a realizar pueden limitarse a insertar, al final de la línea, un dispositivo de deposición; por ejemplo, un dispositivo de deposición de recubrimiento a rodillo y también un dispositivo de reticulación, tal como una lámpara UV.

La composición líquida tiene -debido a la elección juiciosa de los compuestos de (met)acrilato- una viscosidad conveniente para hacer posible que se obtenga fácilmente una capa protectora temporal con un espesor mayor o igual que 1 μm y reactividad suficiente para permitir la reticulación casi instantánea en todo el espesor. La naturaleza química, el grado de reticulación, la densidad y también el espesor de la capa protectora temporal contribuyen a la obtención de una protección eficaz contra la abrasión, la aparición de rasguños y la corrosión. Estas propiedades protectoras se obtienen para espesores de menos de 50 micrómetros.

Por último, la ausencia de disolvente junto con el curado casi instantáneo, por ejemplo por radiación ultravioleta o por un haz de electrones, permite obtener sustratos

protegidos sin ningún efecto sobre las tasas de producción. Ventajosamente, las tasas de recubrimiento son compatibles con las tasas de deposición de los recubrimientos funcionales, lo cual permite la fabricación continua de sustratos que tienen un recubrimiento funcional y una capa protectora temporal según la invención. Por ejemplo,

5 las tasas de aplicación de la capa protectora temporal, que comprende -por ejemplo- el recubrimiento y la reticulación, pueden ser de entre 1 y 90 m/minuto en un sustrato que tiene un ancho de 1 m a 3,3 m.

Aunque la invención es muy particularmente adecuada para la protección de sustratos que tienen recubrimientos funcionales mecánicamente débiles, la solución de la

10 invención puede aplicarse a la protección de sustratos que tienen todos los tipos de recubrimientos funcionales.

El recubrimiento funcional comprende -al menos- una capa funcional. Con preferencia, la capa funcional es una capa que puede actuar sobre la radiación solar o la radiación infrarroja de longitud de onda grande. Estas capas funcionales son -por ejemplo-

15 capas metálicas funcionales a base de plata o una aleación de metales que contiene plata.

El sustrato puede comprender un recubrimiento funcional que comprende una película delgada de múltiples capas que -sucesivamente- comprende, empezando desde el sustrato: una alternancia de n capas metálicas funcionales, especialmente capas

20 funcionales a base de plata o de una aleación metálica que contiene plata; y de $(n+1)$ recubrimientos antirreflectantes; cada recubrimiento antirreflectante comprende -al menos- una capa dieléctrica, por lo que cada capa metálica funcional se ubica entre dos recubrimientos antirreflectantes.

El sustrato puede comprender una película delgada de múltiples capas que -sucesivamente- comprende, empezando desde el sustrato: una alternancia de dos capas

25 metálicas funcionales, especialmente capas funcionales a base de plata o de una aleación metálica que contiene plata; y de tres recubrimientos antirreflectantes; cada recubrimiento antirreflectante comprende -al menos- una capa dieléctrica, por lo que cada capa metálica funcional se ubica entre dos recubrimientos antirreflectantes.

El sustrato también puede comprender una película delgada de múltiples capas que -sucesivamente- comprende, empezando desde el sustrato: una alternancia de tres

30 capas metálicas funcionales, especialmente capas funcionales a base de plata o de una aleación metálica que contiene plata; y de cuatro recubrimientos antirreflectantes; cada recubrimiento antirreflectante comprende -al menos- una capa dieléctrica, por lo que cada

35 capa metálica funcional se ubica entre dos recubrimientos antirreflectantes.

El espesor del recubrimiento funcional es:

- mayor que 100 nm, preferiblemente mayor que 150 nm;
- menor que 300 nm, preferiblemente menor que 250 nm.

Según una forma de realización particularmente ventajosa de la invención, el recubrimiento funcional comprende una capa superior seleccionada de nitruros, óxidos u oxinitruros de titanio, circonio o hafnio. La capa superior del recubrimiento funcional es la capa más alejada del sustrato o la capa que está en contacto directo con la capa protectora temporal.

Sorprendentemente, la solicitante ha descubierto que existe una sinergia entre una capa superior a base de titanio, circonio o hafnio y la capa protectora temporal. Esta sinergia se traduce -en particular- en la ausencia total de defectos en la superficie y también en muy pequeñas variaciones colorimétricas entre el producto antes y después del templado. Por último, la sinergia también se traduce en una muy baja bruma después del templado.

En particular, la capa superior puede ser una capa:

- de nitruro de titanio; de nitruro de circonio; de nitruro de hafnio; de nitruro de titanio y circonio; de nitruro de titanio, circonio y hafnio;
- de óxido de titanio; de óxido de circonio; de óxido de hafnio; de óxido de titanio y circonio; de óxido de titanio, circonio y hafnio.

El espesor de estas capas superiores es -preferiblemente- de entre 1 y 20 nm, y mejor aún de entre 1 y 5 nm.

Según una variante, la capa superior puede ser una capa de nitruro de silicio, opcionalmente dopado con aluminio. El espesor de esta capa superior es -preferiblemente- de entre 5 y 50 nm, y mejor aún de entre 10 y 50 nm.

El recubrimiento funcional se puede depositar por cualquier medio conocido, tal como pulverización catódica con magnetrón, evaporación térmica, deposición química de vapor (CVD, *por sus siglas en inglés*) o deposición química de vapor asistida por plasma (PECVD, *por sus siglas en inglés*), pirólisis, deposición química, deposición sol-gel o deposición húmeda de las capas inorgánicas.

Con preferencia, el recubrimiento funcional se deposita por pulverización catódica con magnetrón. Según esta ventajosa forma de realización, todas las capas del recubrimiento funcional se depositan por pulverización catódica con magnetrón. De manera ventajosa, la capa protectora temporal está directamente en contacto con el recubrimiento funcional.

La capa protectora temporal es esencialmente de naturaleza orgánica. Los compuestos de (met)acrilato que han reaccionado juntos representan -al menos- el 90% en peso del peso de la capa protectora temporal.

Se entiende que el término «(met)acrilato» significa un acrilato o un metacrilato. La expresión «compuestos de (met)acrilato» significa los ésteres de ácido acrílico o metacrílico que comprenden al menos una función acrililo ($\text{CH}_2=\text{CHCO}-$) o metacrililo ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CO}-$). Estos ésteres pueden ser monómeros, oligómeros, prepolímeros y polímeros. Estos compuestos de (met)acrilato, cuando se someten a las condiciones de polimerización, proporcionan una red de polímero con una estructura sólida.

Los compuestos de (met)acrilato utilizados según la invención pueden seleccionarse de (met)acrilatos monofuncionales y polifuncionales, tales como (met)acrilatos mono-, di-, tri- y poli-funcionales. Los ejemplos de tales monómeros son:

- (met)acrilatos monofuncionales, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n- o ter-butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de fenoxietilo, acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de vinilo, acrilato de caprolactona, metacrilato de isobornilo, metacrilato de laurilo, monometacrilato de polipropilenglicol;
- (met)acrilatos difuncionales, tales como di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de etileno, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de bisfenol A, diacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de polietilenglicol, dimetanoldiacrilato de triclodecano;
- (met)acrilatos trifuncionales, tales como trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de tripropilenglicol;
- (met)acrilatos de mayor funcionalidad, tales como tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de ditrimetilpropano, penta(met)acrilato o hexa(met)acrilato de dipentaeritritol.

Según una forma de realización ventajosa, la capa protectora temporal no comprende materiales de relleno minerales, tales como cargas o pigmentos. La capa protectora temporal tampoco incluye aditivos que no se pueden eliminar durante el tratamiento térmico, tales como compuestos orgánicos que comprenden silicio del tipo siloxano.

La capa protectora temporal tiene un espesor:

- mayor que 1 micrómetro, preferiblemente mayor que 5 micrómetros;
- menor que 100 micrómetros, preferiblemente menor que 50 micrómetros.
- entre 2 y 100 micrómetros, entre 5 y 50 micrómetros o entre 10 y 30 micrómetros.

La capa protectora temporal tiene un gramaje de entre 5 y 50 g/m², preferiblemente de entre 10 y 30 g/m².

Según formas de realización ventajosas de la invención, la composición líquida tiene las siguientes características:

- la composición líquida comprende menos del 20% en peso de disolvente con respecto al peso total de la composición líquida;
- 5 - la composición líquida comprende menos del 10% en peso de disolvente con respecto al peso total de la composición líquida;
- la composición líquida está libre de disolvente;
- la composición líquida tiene una viscosidad medida a 25 °C
 - de al menos 0,05 Pa.s; de al menos 0,08 Pa.s; de al menos 0,1 Pa.s; de al
 - 10 menos 0,50 Pa.s;
 - de un máximo de 5 Pa.s; de un máximo de 2 Pa.s,
 - de entre 0,05 y 5 Pa.s;-
 - la composición líquida comprende -al menos un iniciador de la polimerización, preferiblemente un fotoiniciador;
 - 15 - el iniciador de la polimerización representa entre 0,1% y 20%, o entre 1% y 15%; con preferencia, entre 5% y 15%; y mejor aún entre 8% y 12% en peso del peso total de los compuestos de (met)acrilato;
 - la composición líquida también comprende -al menos- un aditivo seleccionado de plastificantes, agentes absorbentes, agentes separadores, estabilizadores del calor o la
 - 20 luz, espesantes o modificadores de superficie;
 - la suma de todos los aditivos se encuentra en el orden de entre 0 y 5% en peso del peso de la composición del líquida;
 - los compuestos de (met)acrilato seleccionados a partir de ésteres de ácido acrílico o metacrílico que comprenden al menos dos funciones acrililoilo ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$) o
 - 25 metacrililoilo ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$);
 - la composición líquida comprende -en peso con respecto al peso total de los compuestos de (met)acrilato- en orden creciente de preferencia: al menos 50%, al menos 60%, al menos 70%, al menos 80%, al menos 90% o 100% de los compuestos de (met)acrilato que se seleccionan de ésteres de ácido acrílico o metacrílico que
 - 30 comprenden al menos dos funciones acrililoilo ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$) o metacrililoilo ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$);
 - la composición líquida comprende:
 - al menos un oligómero de uretano alifático-acrílico,
 - al menos un monómero de (met)acrilato seleccionado de monómeros de
 - 35 (met)acrilato mono-, bi- o tri-funcionales;
 - al menos un iniciador de la polimerización;

- la composición líquida comprende:
 - al menos un oligómero de uretano alifático-acrílico;
 - al menos un monómero de (met)acrilato difuncional;
 - al menos un monómero de (met)acrilato trifuncional;
 - 5 - al menos un iniciador de la polimerización, de preferencia un fotoiniciador;
- la composición líquida comprende -en peso- con respecto al peso total de los compuestos de (met)acrilato:
 - 30% a 80% en peso de -al menos- un oligómero de uretano alifático-acrílico;
 - 20% a 70% en peso de -al menos- un monómero de (met)acrilato seleccionado
 - 10 de un (met)acrilato mono-, bi- o tri-funcional.

Según la invención, los iniciadores de la polimerización no se consideran aditivos.

La composición líquida puede ser aplicada a temperatura ambiente por cualquier medio conocido y especialmente por recubrimiento con rodillo, recubrimiento por flujo, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por cortina o recubrimiento por pulverización.

- 15 Con preferencia, la composición líquida se aplica mediante recubrimiento con rodillo. La tasa de deposición de la composición líquida puede ser de entre 1 y 90 m/minuto.

La capa protectora temporal puede curarse:

- por secado a una temperatura por debajo de 200 °C durante un lapso que va -por ejemplo- de 10 segundos a 180 segundos;
- 20 - por reticulación UV (distintas longitudes de onda), preferiblemente al aire libre y a temperatura ambiente; o
- por haz de electrones.

- Además, la composición líquida comprende un iniciador de la polimerización, cuya naturaleza depende del tipo de curado seleccionado. Por ejemplo, en el caso de curado
- 25 térmico, se utilizan iniciadores del tipo de peróxido de benzoilo. En el caso de curado por radiación UV, se utilizan iniciadores denominados fotoiniciadores.

- El sustrato a proteger debe soportar un tratamiento térmico por encima de 200 °C, preferiblemente por encima de 400 °C. Por lo tanto, la invención se refiere a cualquier sustrato que consiste de materiales que soportan estas temperaturas sin mayor
- 30 alteración. Como sustrato, puede hacerse mención a los sustratos de vidrio, sustratos de vidrio y cerámica, sustratos de cerámica, sustratos de acero y sustratos del metal cuyo punto de fusión está por encima de 250 °C. Con preferencia, el sustrato es un sustrato de vidrio.

- Ventajosamente, el sustrato que tiene la capa protectora temporal no ha sido
- 35 sometido a un tratamiento térmico del tipo de templado, recocido y curvado; es decir, tratamiento térmico a una temperatura por encima de 200 °C.

El sustrato de vidrio puede ser plano, incoloro o coloreado. El espesor del sustrato es preferiblemente de entre 1 y 19 mm, más particularmente de entre 2 y 10 mm o incluso de entre 3 y 6 mm.

Según una variante de la invención, la capa protectora temporal puede utilizarse para proteger el recubrimiento funcional durante un paso de depositar otro recubrimiento. Este otro recubrimiento puede depositarse sobre una porción de la superficie principal del sustrato que tiene el recubrimiento funcional o sobre una porción de la superficie principal del sustrato que no tiene el recubrimiento funcional.

En particular, se sabe que para obtener sustratos bifuncionalizados que tienen un recubrimiento funcional sobre cada cara principal, el contacto del recubrimiento funcional depositado primero con los rodillos del dispositivo de deposición durante el segundo paso permite que la deposición del segundo recubrimiento genere alteraciones que dañan la calidad del primer recubrimiento (contaminación, rasguños). Estas alteraciones se tornan cada vez visibles después de la deposición del segundo recubrimiento funcional y del templado opcional. Con la invención es posible superar este problema mediante la protección del primer recubrimiento con una capa protectora destinada a desaparecer durante el templado o doblado del sustrato bifuncionalizado.

Según otra variante de la invención, la capa protectora temporal puede utilizarse para proteger la superficie trasera del sustrato durante la deposición de un recubrimiento funcional. En verdad, el paso sobre los rodillos de la cara trasera de un sustrato, por ejemplo hecha de vidrio, durante la deposición de un recubrimiento funcional, tiene la capacidad de alterar parcialmente dicha superficie (suciedad, rasguños). La invención hace posible superar este problema mediante la protección de la superficie trasera del sustrato antes de la deposición del primer recubrimiento.

La capa protectora temporal se puede depositar:

- sobre cada una de las superficies principales del sustrato, o
- al menos sobre un borde del sustrato, o
- sobre cada uno de los bordes del sustrato.

Cuando se deposita la capa protectora temporal sobre cada una de las principales superficies del sustrato y sobre cada uno de los bordes del sustrato, se confiere protección química o mecánica a toda la superficie del sustrato.

La capa protectora temporal se puede depositar sobre un sustrato de vidrio antes o después del paso de corte, es decir sobre un sustrato de vidrio que ya tiene el tamaño definitivo o un tamaño cercano al definitivo (en bruto).

Otro objeto de la invención es un proceso para proteger un artículo que comprende un sustrato compuesto por dos caras principales que definen dos superficies

principales separadas por bordes; dicho sustrato de vidrio tiene un recubrimiento funcional depositado sobre -al menos- una porción de la superficie principal; dicho proceso de protección comprende los siguientes pasos:

- preparar una composición líquida que comprende compuestos de (met)acrilato seleccionados entre monómeros, oligómeros, prepolímeros o polímeros que comprenden -al menos- una función (met)acrilato;

- aplicar la composición a -al menos- una porción del recubrimiento funcional, preferentemente con la ayuda de un rodillo, sobre un espesor de -al menos- 1 micrómetro;

- reticular la composición para formar la capa protectora temporal.

- 10 El proceso de protección comprende el paso de eliminar dicha capa protectora temporal mediante un tratamiento térmico a alta temperatura. La temperatura del tratamiento térmico se encuentra por encima de 200 °C, por encima de 300 °C o por encima de 400° C. Los tratamientos térmicos se seleccionan entre recocido, por ejemplo recocido rápido (flash), tal como recocido por láser o a la llama, templado o doblado.

- 15 La composición líquida preferiblemente comprende menos del 20% en peso de disolvente con respecto al peso total de la composición líquida y tiene una viscosidad de entre 0,05 y 5 Pa.s.

- 20 El proceso para proteger un sustrato también comprende el paso de eliminar dicha capa protectora temporal mediante un tratamiento térmico. Los tratamientos térmicos se seleccionan entre recocido, por ejemplo recocido rápido (flash), tal como recocido por láser o a la llama, templado o doblado. La temperatura del tratamiento térmico se encuentra por encima de 200 °C, por encima de 300 °C o por encima de 400° C.

- 25 El tratamiento térmico necesario para eliminar la capa protectora puede ser recocido en un horno estático o dinámico. Así, el tratamiento térmico puede tener el objetivo de mejorar la cristalización de una o más capas incluidas en las múltiples capas que se habrán de proteger.

El recubrimiento funcional comprende- al menos- una capa funcional depositada durante un paso de deposición con magnetron.

- 30 La capa protectora temporal se forma inmediatamente después del paso de depositar el recubrimiento funcional. Según la invención, se considera que la capa protectora temporal puede formarse "inmediatamente después", cuando la capa protectora temporal puede formarse menos de 10 minutos, preferiblemente menos de 5 minutos y mejor aún menos de 1 minuto después del paso de depositar el recubrimiento funcional.
- 35

La invención también se refiere a una línea de producción para un artículo que comprende un sustrato que comprende dos caras principales que definen dos superficies principales separadas por bordes, dicho sustrato tiene:

- un recubrimiento funcional depositado -al menos- sobre una porción de una superficie principal; y
- una capa protectora temporal depositada -al menos- sobre una porción del recubrimiento funcional que se obtiene de una composición líquida; caracterizado porque comprende:
 - i) un dispositivo para depositar un recubrimiento funcional;
 - ii) un dispositivo para depositar una composición líquida que comprende un medio de almacenamiento y un medio que permite aplicar dicha composición líquida en la forma de una capa;
 - iii) un dispositivo para la reticulación, por ejemplo reticulación térmica, reticulación por irradiación ultravioleta o reticulación por haz de electrones;
 - iv) medios para mover dicho sustrato desde el dispositivo i) al dispositivo iii).

El dispositivo para depositar un recubrimiento funcional puede ser un dispositivo de deposición por pirólisis, un dispositivo de deposición química y -preferentemente- un dispositivo de pulverización catódica con magnetrón.

El dispositivo para depositar una composición líquida que comprende un medio de almacenamiento y un medio para permitir que dicha composición líquida se aplique en la forma de una capa es -preferentemente- un dispositivo de recubrimiento con rodillo. Este dispositivo puede comprender un rodillo aplicador y un rodillo de apoyo. Luego, la composición líquida puede transportarse por bombeo hacia el espacio definido entre los dos rodillos que constituyen un medio de almacenamiento y aplicarse por el accionamiento de los rodillos.

Preferiblemente, el dispositivo de reticulación es una lámpara UV.

El sustrato de vidrio protegido según la invención puede apilarse sin contaminación cruzada ni aparición de rasguños mecánicos, inmediatamente después de la deposición de los recubrimientos funcionales.

El sustrato de vidrio protegido según la invención ventajosamente cumple los criterios que se indican a continuación:

- protección contra rasguños mecánicos que se traduce, por ejemplo, en una resistencia según la prueba de rasguños de Erichsen (EST) de al menos 7 N y según la prueba de Clement de más de 20 N.
- protección contra las tensiones mecánicas del procesamiento que se traduce en un aumento de la resistencia del recubrimiento funcional ubicado debajo de la capa

protectora a los distintos métodos de almacenamiento, al cepillo de la máquina lavadora y al formado y corte;

- protección contra la corrosión húmeda, en particular el mecanismo de corrosión de las capas de plata sometidas a la condensación de una película de agua durante el almacenamiento o el transporte;
- resistencia de la capa protectora mientras se realiza el templado durante un tiempo suficiente, de modo tal que el vidrio siga siendo altamente emisivo durante un período de tiempo que permita un ahorro energético considerable;
- excelente adherencia de la capa protectora al recubrimiento funcional para soportar todos los pasos del procesamiento antes del templado sin delaminación;
- eliminación de la capa protectora temporal sin dejar residuos mineralizados en el caso de templado o doblado, independientemente del tipo de calentamiento (radiativo/convectivo).

Ejemplos

I. Materiales utilizados

1. Sustratos y capas funcionales

Los sustratos utilizados son sustratos de vidrio plano con un espesor de aproximadamente 6 mm, obtenidos por un proceso de flotación que consiste en verter el vidrio fundido sobre un baño de estaño.

Los recubrimientos funcionales que confieren propiedades de control solar y que comprenden una película delgada de múltiples capas se depositaron mediante un dispositivo de pulverización catódica con magnetrón.

El primer recubrimiento funcional, al cual en adelante se hace referencia como tricapa de Ag, sucesivamente comprende, empezando desde el sustrato: una alternancia de tres capas de plata (capas metálicas funcionales) y de cuatro recubrimientos antirreflectantes; cada recubrimiento antirreflectante comprende al menos una capa dieléctrica, de modo que cada capa metálica funcional se ubica entre dos recubrimientos antirreflectantes. El espesor total de este recubrimiento funcional es de entre 200 y 250 nm.

El segundo recubrimiento funcional, al cual en adelante se hace referencia como bicapa de Ag, comprende una película delgada de múltiples capas que -sucesivamente- comprende, empezando desde el sustrato: una alternancia de dos capas de plata y de tres recubrimientos antirreflectantes; cada recubrimiento antirreflectante comprende varias capas dieléctricas, de modo que cada capa de plata se ubica entre dos recubrimientos antirreflectantes. El espesor total de este recubrimiento funcional es de entre 150 y 200 nm.

La capa superior de los recubrimientos funcionales primero y segundo se seleccionan de:

- OC1: una capa de nitruro de titanio, circonio y hafnio que se obtiene de dianas del metal de titanio, aleación metálica de titanio y circonio o aleación metálica de titanio, circonio y hafnio (TiZrHfNx) de 2 a 5 nm;
- OC2: una capa de óxido de titanio que se obtiene de una diana de metal de titanio o un óxido de titanio subestequiométrico TiO_x ($x < 2$) de 2 a 5 nm; o bien
- OC3: una capa de nitruro de silicio obtenida a partir de una diana de silicio opcionalmente dopado de 10 a 50 nm.

2. Capa protectora temporal

Las composiciones líquidas se produjeron con mezclas de oligómeros y monómeros que comprenden -al menos- una función acrilato que comercializa la empresa Sartomer:

- CN9276: oligómero de uretano alifático-acrilato tetrafuncional;
- SR351: triacrilato de trimetilolpropano, monómero de acrilato trifuncional;
- SR833S: diacrilato de triclodecano dimetanol, monómero de acrilato difuncional.

La presencia del oligómero de uretano-acrilato hace posible ajustar las propiedades de dureza y flexibilidad de la capa protectora temporal.

A continuación, la capa protectora temporal se cura por secado o por reticulación ultravioleta. Se agrega un iniciador de la polimerización y se selecciona como una función del tipo de reticulación. Por ejemplo:

- para la reticulación térmica, el iniciador es el peróxido de benzoilo;
- para la reticulación ultravioleta, el iniciador puede seleccionarse de los fotoiniciadores que comercializa la empresa BASF con la marca Irgacure®, tal como Irgacure 500; los que comercializa Lambson con la marca Speedcure 500; o los que comercializa Lamberti con la marca Esacure HB.

Composiciones	A	B	C	D
Componentes principales:				
- oligómero de acrilato	40	40	60	36
- acrilato difuncional	30	30	20	25
- acrilato trifuncional	30	30	20	25
Iniciador:				
- Térmico	3	-	-	-

- UV	-	5	5	5
Disolvente: acetato de butilo	-	-	-	9
Viscosidad a 25°C (Pa.s)	0,71	0,50	1,08	0,15

Las composiciones se definen en partes en peso.

Los componentes principales consisten de oligómeros, monómeros y - opcionalmente- prepolímeros.

- 5 Las composiciones líquidas se aplican a los sustratos de vidrio mediante recubrimiento con rodillo. Se obtienen espesores de entre 10 y 20 μm utilizando velocidades para el rodillo aplicador en el rango de entre 15 y 25 m/minuto, aproximadamente.

- 10 Las capas temporales A curadas por secado se calientan a 150 °C durante 15 minutos y, así, quedan perfectamente secas y duras.

Las capas temporales D se secan previamente en un horno de infrarrojo a una temperatura de -al menos- 120 °C, pero inferior a 170 °C, antes de pasar debajo de los UV para la reticulación.

- 15 Las capas temporales B, C o D, curadas por radiación UV se reticulan a una velocidad de 15 m/minuto mediante radiación UV proporcionada por una lámpara de mercurio con una potencia de 120 W. En estas condiciones, se obtiene la polimerización de la mezcla de monómeros y oligómeros con un espesor en el rango de 10 a 20 μm .

Las capas temporales curadas por radiación UV también pueden reticularse con el empleo de un sistema de reticulación UV LED.

- 20 II. Evaluación de las propiedades mecánicas

Estas pruebas fueron realizadas sobre sustratos de vidrio con:

- un recubrimiento funcional tricapa de plata;
- una capa protectora temporal del tipo C.

- 25 Los espesores sometidos a prueba para la capa funcional son -respectivamente- 13 y 20 μm .

Los sustratos son sometidos a templado térmico bajo las siguientes condiciones: 685-695 °C durante 40-50 s/mm de vidrio. A continuación, se realizan una prueba de rasguños de Erichsen (EST) y una prueba de alta humedad (HH).

- 30 La prueba de Erichsen consiste en informar el valor de la fuerza necesaria, en newtones, para producir un rasguño en la multicapa (punta de ensayo van Laar, bola de acero).

Se utilizaron los siguientes indicadores para la evaluación:

"+++": no hay rasguños;

"0": rasguños discontinuos;

"—": muchos rasguños discontinuos;

"---": rasguños continuos.

- 5 La prueba de humedad (HH) consiste en almacenar las muestras durante 8 días con una humedad relativa del 90% y a una temperatura de 60 °C; y observar la posible presencia de defectos, tales como picaduras de corrosión. Se utilizaron los siguientes indicadores para la evaluación:

"+": sin picaduras;

"-": muchas picaduras.

- 10 Las tablas siguientes resumen las unidades de acristalamiento, las condiciones de evaluación y los indicadores para la evaluación. Un sustrato de referencia que tiene un recubrimiento funcional sin una capa protectora temporal se compara con dos sustratos que tienen un recubrimiento funcional y una capa protectora temporal que tiene un espesor de 13 µm y 24 µm. La prueba se llevó a cabo en dos lugares diferentes de la
- 15 superficie del mismo y único sustrato. Estos ejemplos muestran claramente la excelente resistencia a los rasguños y resistencia a la corrosión húmeda de los sustratos según la invención.

Prueba de Erichsen	0,1	0,5	0,7	1	3	5	7	10
Referencia	+++	+++	+++	0	---	---	---	---
	+++	+++	+++	0	---	---	---	---
C-13 µm	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	--
	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	--
C-24 µm	+++	+++	+++	+++	+++	+++	0	--
	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	--

Prueba de HH	Evaluación
Referencia	-
C-13 µm	+
C-24 µm	+

20

El sustrato de referencia según la prueba de Erichsen comprende -desde 1 N- rasguños finos; y -a 10 N- numerosos rasguños continuos altamente visibles, con un espesor uniforme. Un mismo sustrato protegido por una capa protectora temporal según

la invención comprende muchos menos rasguños después del templado para fuerzas aplicadas de 7 a 10 N. Por otra parte, los rasguños son discontinuos.

Los sustratos protegidos por una capa protectora temporal según la invención no incluyen picaduras de corrosión. Estas pruebas muestran que un sustrato que tiene un
5 recubrimiento funcional de 13 μm de espesor está protegido de manera eficaz.

III. Evaluación de las propiedades después del templado

Las pruebas de templado realizadas muestran la eliminación completa de la capa protectora temporal sin deterioro de los sustratos que tienen los recubrimientos funcionales. Este aspecto se verificó a través de la medición de las coordenadas
10 colorimétricas. Se sometieron a prueba los sustratos de vidrio que tienen recubrimientos funcionales que difieren según la elección de la capa superior. Comprenden, respectivamente como capa superior, OC1 (TiZrHfNx) y OC2 (TiOx).

Los sustratos a los que se hace referencia a continuación como OC1-Inv y OC2-Inv fueron protegidos con un recubrimiento temporal del tipo C y sometidos a templado. A
15 los fines comparativos, los sustratos de referencia que se mencionan a continuación como OC1-Ref y OC2-Ref no se protegieron y se sometieron a templado.

Se calculó el cambio de color colorimétrico al aplicar el tratamiento térmico en el lado del recubrimiento funcional, en reflexión, inducido por el templado (ΔE). Para esto:

- se miden los colores en la reflexión de L^* , a^* y b^* en el sistema LAB medido
20 según el iluminante D65, sobre el lado de la capa; y
- el cambio se mide de la siguiente manera:

$$\Delta E = (\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2})^{1/2}.$$

Se tomaron varias mediciones de ΔE para cada sustrato de vidrio cubierto con un recubrimiento funcional. La siguiente tabla resume el resultado de estas pruebas.

25 Para los sustratos de referencia, ΔE representa el cambio entre los valores L , a^* y b^* obtenidos para un sustrato desprotegido antes del templado y para un sustrato desprotegido templado.

Para los sustratos de la invención, ΔE corresponde al cambio entre los valores L , a^* y b^* obtenidos para un sustrato desprotegido antes del templado y para un sustrato
30 protegido, cuya capa protectora se eliminó después del templado.

Sustrato	OC1-Inv	OC1-Ref	OC2-Inv	OC2-Ref
ΔE	11,21	10,70	12,71	10,43
	11,15	11,13	12,51	-
	11,95	10,81	12,93	-

Estas pruebas muestran que la presencia de la capa protectora temporal según la invención no modifica los cambios colorimétricos que pueden ser inducidos por un tratamiento del tipo de templado. En verdad, la diferencia entre los valores de ΔE no es significativa entre un sustrato según la invención y un sustrato de referencia que se someten a templados con respecto a un sustrato no templado.

Independientemente de la naturaleza de la capa superior, no se observa ningún cambio colorimétrico que pueda atribuirse a la presencia de la capa protectora temporal. Esto significa que la capa protectora temporal no induce una modificación colorimétrica en el sustrato después del tratamiento térmico.

IV. Influencia de la capa superior

Se llevaron a cabo pruebas comparativas para evaluar la influencia de la capa superior sobre el aspecto después del templado. Se hicieron pruebas de los sustratos con recubrimientos funcionales del tipo de tricapa de plata con diferentes capas superiores. Cada uno de estos sustratos se cubrió con una capa protectora temporal de tipo C y se sometió a un tratamiento térmico del tipo de templado.

Las observaciones de la superficie después del tratamiento térmico, en función de la naturaleza de la capa superior, son las siguientes:

- OC1 (TiZrHfNx): ningún defecto;
- OC2 (TiOx): ningún defecto;
- OC3 (Si₃N₄): ningún defecto;

Se realizaron pruebas de otras capas superiores. Estas capas no hicieron posible obtener resultados tan buenos como los obtenidos con los nitruros, óxidos u oxinitruros de titanio, circonio o hafnio. Los recubrimientos funcionales que comprenden capas superiores a base de titanio, circonio o hafnio protegidos por capas temporales según la invención exhiben una mejor resistencia a la corrosión y niveles muy bajos de bruma.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo que comprende un sustrato que comprende dos caras principales que definen dos superficies principales separadas por bordes, dicho sustrato tiene:
- 5 - un recubrimiento funcional depositado -al menos- sobre una porción de una superficie principal; y
- una capa protectora temporal depositada -al menos- sobre una porción del recubrimiento funcional;
- caracterizado porque:
- 10 - la capa protectora temporal tiene un espesor de 1 micrómetro, como mínimo;
- la capa protectora temporal no es hidrosoluble;
- la capa protectora temporal se obtiene a partir de una composición que comprende compuestos de (met)acrilato.
- 15 2. El artículo que comprende un sustrato según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el sustrato que tiene el recubrimiento funcional no ha sido sometido a tratamiento térmico a una temperatura por encima de 400 °C.
- 20 3. El artículo que comprende un sustrato según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque los compuestos de (met)acrilato que han reaccionado juntos representan al menos el 90% en peso del peso de la capa protectora temporal.
- 25 4. El artículo que comprende un sustrato según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el recubrimiento funcional comprende una película delgada de múltiples capas que -sucesivamente- comprende, empezando desde el sustrato: una alternancia de n capas metálicas funcionales a base de plata o de una aleación metálica que contiene plata; y de (n+1) recubrimientos antirreflectantes; cada recubrimiento antirreflectante comprende -al menos- una capa dieléctrica, por lo que cada capa metálica funcional se ubica entre dos recubrimientos antirreflectantes.
- 30 5. El artículo que comprende un sustrato según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el recubrimiento funcional comprende una capa superior seleccionada de nitruros, óxidos u oxinitruros de titanio, circonio o hafnio.
- 35 6. El artículo que comprende un sustrato según la reivindicación 5, caracterizado porque la capa superior se selecciona de una capa:

- de nitruro de titanio; de nitruro de circonio; de nitruro de hafnio; de nitruro de titanio y circonio; de nitruro de titanio, circonio y hafnio;

- de óxido de titanio; de óxido de circonio; de óxido de hafnio; de óxido de titanio y circonio; de óxido de titanio, circonio y hafnio.

5

7. El artículo que comprende un sustrato según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa protectora temporal se deposita:

- sobre cada una de las superficies principales del sustrato, o
- 10 - al menos sobre un borde del sustrato, o
- sobre cada uno de los bordes del sustrato.

8. Un proceso para proteger un artículo que comprende un sustrato compuesto por dos caras principales que definen dos superficies principales separadas por bordes; dicho sustrato de vidrio tiene un recubrimiento funcional depositado sobre -al menos- una porción de la superficie principal; dicho proceso de protección comprende los siguientes pasos:

- preparar una composición líquida que comprende compuestos de (met)acrilato seleccionados entre monómeros, oligómeros, prepolímeros o polímeros que comprenden
- 20 -al menos- una función (met)acrilato;
- aplicar la composición a -al menos- una porción del recubrimiento funcional sobre un espesor de -al menos- 1 micrómetro;
- reticular la composición para formar la capa protectora temporal.

9. El proceso para la protección de un artículo que comprende un sustrato según la reivindicación 8, caracterizado porque también comprende un paso de eliminar dicha capa protectora temporal mediante un tratamiento térmico a alta temperatura del tipo de templado, recocido o curvado, especialmente a una temperatura por encima de 200 °C, por encima de 300 °C o por encima de 400 °C.

30

10. El proceso para la protección de un artículo que comprende un sustrato según la reivindicación 8 o 9, caracterizado porque el recubrimiento funcional se deposita mediante pulverización catódica con magnetrón y porque la capa protectora temporal está directamente en contacto con el recubrimiento funcional.

35

11. El proceso para la protección de un artículo que comprende un sustrato de vidrio según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque la composición líquida comprende menos del 20% en peso de disolvente con respecto al peso total de la composición líquida y una viscosidad de entre 0,05 y 5 Pa.s.

5

12. Una línea de producción para un artículo que comprende un sustrato que comprende dos caras principales que definen dos superficies principales separadas por bordes, dicho sustrato tiene:

- un recubrimiento funcional depositado -al menos- sobre una porción de una superficie principal; y

- una capa protectora temporal depositada -al menos- sobre una porción del recubrimiento funcional que se obtiene de una composición líquida;

caracterizado porque comprende:

i) un dispositivo para depositar un recubrimiento funcional;

ii) un dispositivo para depositar una composición líquida que comprende un medio de almacenamiento y un medio que permite aplicar dicha composición líquida en la forma de una capa;

iii) un dispositivo para la reticulación, por ejemplo reticulación térmica, reticulación por irradiación ultravioleta o reticulación por haz de electrones;

iv) medios para mover dicho sustrato desde el dispositivo i) al dispositivo iii).

13. La línea de producción según la reivindicación 12, caracterizada porque el dispositivo para depositar un recubrimiento funcional es un dispositivo de pulverización catódica con magnetrón.

25

14. La línea de producción según la reivindicación 12 o 13, caracterizada porque el dispositivo para depositar una composición líquida que comprende un medio de almacenamiento y un medio para permitir que dicha composición líquida se aplique en la forma de una capa es un dispositivo de recubrimiento con rodillo.

30

15. La línea de producción según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizada porque el dispositivo de reticulación es una lámpara UV.

35

PODER

El (los)
Saint-Gobain Glass France

Domiciliados en 18, Avenue d'Alsace,
92400 Courbevoie, Francia

Nombran por el presente a **XIMENA CASTELLANOS A. y/o MARGARITA CASTELLANOS A.** abogadas con oficinas en la Carrera 9 No. 93-09, Bogotá-Colombia para

y para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad Industrial y con este fin autorizamos a dichos apoderados para que nos representen ante cualesquiera autoridades o personas de los órdenes administrativo, contencioso - administrativo y judicial en todo lo relacionado con los siguientes actos y gestiones:

- Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; registro de marcas de fábrica, de servicio, colectivas o defensivas y de denominaciones de origen, depósito de nombres y enseñas comerciales; su renovación, prórroga, inscripción de traspaso y cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria y el registro de licencias de uso de esos derechos;
- Para la obtención de registros sanitarios;
- Acciones de oposición, observación, cancelación, nulidad, medidas cautelares y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso - administrativos que promovamos o se nos promuevan.

Pudiendo en todos los actos y gestiones arriba mencionados sustituir éste mandato, transigir, desistir, recibir, cancelar, renunciar, aceptar notificaciones y nombrar apoderados judiciales y extrajudiciales.

Dado y firmado hoy Enero 14 de 2008

en FRANCIA

por **SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE**
M. René MULLER - Representante Legal
(El notario debe suscribir el documento en la página siguiente)

(Se requiere legalización consular o mediante apostilla)

SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
S.A. au Capital 41 600 000 €
RCS Nanterre B 998 269 211
N° TVA CEE : FR 6099 8269 211
Siège Social : 18, avenue d'Alsace
COURBEVOIE
Adresse postale : "LES MIROIRS"
92096 LA DÉFENSE Cedex

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA

ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 9 No. 93-09 - P.O. Box 8349 - Bogotá, Colombia

Tel. (571) 610 7420 / 60 / 80 - Fax (571) 610 07 06 - e-mail: acastellanos@mpu.net.co

POWER OF ATTORNEY

I (we) the undersigned
Saint-Gobain Glass France

Of 18, Avenue d'Alsace,
92400 Courbevoie, France

hereby grant(s) Power of Attorney to **XIMENA CASTELLANOS A. and /or MARGARITA CASTELLANOS A.** attorneys residing at Carrera 9 No. 93-09, Bogotá-Colombia, to

and to obtain the protection of my (our) Industrial Property, for which purpose we authorize the said attorneys to represent us before any authorities, or persons, specially those, administrative, contentious and judicial, in all matters concerning the following:

- Obtainment of patents, models and designs, registration of trademarks, service, collective and defensive marks, and of designations of origin; the deposit of trade names and ensembles; its renewal, extension, recordal of assignments, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights;
- For the obtainment of Sanitary registrations;
- Actions of opposition, cancellation, nullity, infringement, granting of licenses; and in general the civil, criminal and administrative suits related to those rights; actions and suits instituted by us or against us;

In all the above matters they may substitute this power of attorney, compromise, desist, cancel, receive, renounce, accept notifications and appoint attorneys in fact, in or out of court.

Given and signed this January 14, 2008

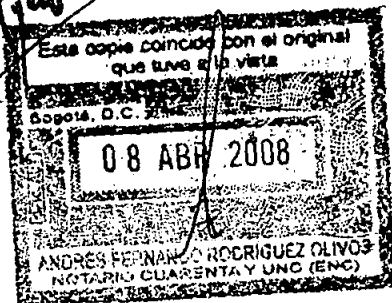
in FRANCE

by **M. René MULLER**
Legal Representative
(Notary shall execute on the other side)

(Consular legalization or apostille is required)

Je soussigné **D. WATIN-AUGOUARD**
Notaire à Paris, certifie la signature

de **M. René MULLER**



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 février 2015 (12.02.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/019022 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C03C 17/32 (2006.01) **B05D 1/28** (2006.01)
C03C 17/36 (2006.01) **C23C 14/34** (2006.01)
C03C 17/42 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/052040

(22) Date de dépôt international :
5 août 2014 (05.08.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1357778 5 août 2013 (05.08.2013) FR

(71) Déposant : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
[FR/FR]; 18, Avenue d'Alsace, F-Courbevoie 92400 (FR).

(72) Inventeurs : NADAUD, Nicolas; 97, Rue de la Santé, F-75013 Paris (FR). MORLENS, Stéphanie; 13, Rue des Cloÿs, F-75018 Paris (FR). RACHET, Vincent; 146, Avenue Henri Ginoux, F-92120 Montrouge (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; Département Propriété Industrielle, 39, Quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : SUBSTRATE HAVING A FUNCTIONAL COATING AND A TEMPORARY PROTECTION LAYER

(54) Titre : SUBSTRAT PORTANT UN REVETEMENT FONCTIONNEL ET UNE COUCHE DE PROTECTION TEMPORAIRE

(57) Abstract : The invention relates to a substrate including two main sides defining two main surfaces separated by edges, said substrate having a functional coating deposited on at least one portion of a main surface and a temporary protection layer deposited on at least one portion of the functional coating. The temporary protection layer, which is hardened by drying, UV radiation or electron beam, has a thickness of at least one micrometre and is not water-soluble. Said temporary protection layer resulting from a liquid composition including (meth)acrylate compositions selected from monomers, oligomers, prepolymers or polymers including at least one (meth)acrylate function.

(57) Abrégé : L'invention concerne un substrat comprenant deux faces principales définissant deux surfaces principales séparées par des bords, ledit substrat portant un revêtement fonctionnel déposé sur au moins une partie d'une surface principale et une couche de protection temporaire déposée sur au moins une partie du revêtement fonctionnel. La couche de protection temporaire, durcie par séchage, par irradiation UV ou par faisceau d'électrons, a une épaisseur d'au moins 1 micromètre et est non soluble dans l'eau. Cette couche de protection temporaire est obtenue à partir d'une composition liquide comprenant des composés (méth)acrylates choisis parmi des monomères, des oligomères, des prépolymères ou des polymères comprenant au moins une fonction (méth)acrylate.



WO 2015/019022 A1

SUBSTRAT PORTANT UN REVETEMENT FONCTIONNEL ET UNE COUCHE DE PROTECTION TEMPORAIRE

L'invention concerne la protection des substrats, de préférence en verre, portant au moins un revêtement fonctionnel. Ces substrats sont destinés à subir des
5 étapes de transport, de transformation et/ou de stockage.

Il est connu d'utiliser des articles comprenant des substrats portant des revêtements fonctionnels afin de conférer auxdits substrats des propriétés optiques (couches miroirs ou antireflets), thermiques (couches bas-émissives, contrôle solaire ou antisolaires, notamment à base de couches d'argent) ou électriques (couches
10 antistatiques, couches conductrices transparentes).

Beaucoup de revêtements fonctionnels déposés sur des substrats présentent une résistance mécanique faible notamment une aptitude à la rayure élevée et une faible résistance à l'abrasion. Enfin, certains revêtements fonctionnels sont sujets à la corrosion lors du stockage notamment en milieu humide.

15 En particulier, les substrats portant des revêtements fonctionnels à base de couches métalliques, par exemple à base d'argent ou d'alliage à base d'argent, présentent ces inconvénients. Ces substrats sont généralement utilisés en vitrage feuilleté ou multiple, double ou triple, pour des applications dites de contrôle solaire et/ou de basse émissivité. Les revêtements fonctionnels sont alors volontairement
20 encapsulés dans le vitrage.

Des substrats en verre portant des revêtements fonctionnels de ce type sont par exemple vendus par la société Saint-Gobain sous la dénomination Cool Lite®. Ces substrats présentent de très bonnes performances optiques (TL, couleur) et thermiques (facteur solaire). Ces performances sont obtenues grâce à des
25 revêtements fonctionnels comprenant des empilements complexes avec notamment plus d'une dizaine de couches minces d'épaisseur et de nature différentes.

Ces substrats subissent des étapes de transformation diverses telles que des étapes de découpe, de lavage, de façonnage des bords, d'assemblage et/ou de traitements thermiques de type trempe, recuit et/ou bombage. Il est courant et
30 pratique de réaliser l'assemblage et/ou les traitements divers sur un lieu autre que celui où est fabriqué le substrat portant le revêtement fonctionnel. Ces substrats subissent donc également des étapes de stockage et de transport.

Les sollicitations mécaniques susceptibles de générer des altérations de type rayures sont multiples et comprennent notamment :

- l'étape de stockage des substrats après dépôt du revêtement fonctionnel sur le lieu de production,
- l'étape de déplacement des substrats, empilés ou non, du lieu de production vers le lieu de transformation,
- 5 - l'étape de façonnage et de stockage sur le lieu de transformation,
- l'étape de lavage en milieu humide réalisée par exemple avant un traitement thermique ou un assemblage en double vitrage (DGU) ou en triple vitrage (TGU),
- les étapes de passage sur des rouleaux, par exemple sur les rouleaux du four en vue d'un traitement thermique notamment dans le cas de substrats dits bi-
- 10 fonctionnalisés portant des revêtements fonctionnels sur chaque face.

La visibilité des rayures une fois créées augmente de manière considérable lorsque le substrat est soumis à un traitement thermique de type trempe. L'aptitude à la rayure des tels substrats est préjudiciable du point de vue de l'esthétisme et du rendement de production. En effet, des rayures non visibles avant traitement

15 thermique, qui ne se révèlent qu'après, peuvent entraîner un taux de rebut anormalement élevé. La perte financière est alors encore plus élevée car le substrat mis au rebut intègre le coût du traitement thermique.

Les revêtements fonctionnels complexes et notamment ceux comprenant des couches minces métalliques à base d'argent présentent également une faible

20 résistance à l'abrasion. Ces sollicitations mécaniques peuvent induire des défauts autres que des rayures tels que l'arrachement partiel ou total d'une ou plusieurs couches du revêtement fonctionnel.

Des phénomènes de corrosion peuvent également se produire selon la nature des matériaux constituant les revêtements fonctionnels. Mais surtout, leur occurrence

25 est fortement dépendante des conditions d'humidité, de température et de la durée des différentes étapes de déplacement, stockage, lavage et/ou traitement thermique. Les revêtements fonctionnels comprenant notamment des couches métalliques ou des couches à base d'oxydes hygroscopiques sont sensibles à l'humidité.

Tous défauts ou rayures du revêtement fonctionnel, qu'ils soient dus à la

30 corrosion ou à des sollicitations mécaniques, sont susceptibles d'altérer non seulement l'esthétique mais également les performances optiques et/ou énergétiques du substrat. La manipulation de substrats portant de tels revêtements requiert beaucoup de précautions lors des étapes de transport, de transformation et/ou de stockage.

Il est connu de protéger la surface du substrat par des films polymères adhésifs pelables. Ces films peuvent être déposés à l'état solide (comme par exemple dans la demande EP-A-1 610 940), ou à l'état liquide (brevet US 5,866,199). Ces solutions utilisant des films pelables présentent pour inconvénients :

- 5 - un cout élevé,
- une étape de pelage longue, fastidieuse et susceptible de laisser des traces de l'agent assurant la liaison entre le substrat et le film,
- une possible délamination du revêtement fonctionnel lors de la phase de pelage, et
- la nécessité de gérer les rebuts de films pelés.

10 Le dépôt d'un même film pelable à l'état solide sur des substrats de grande taille est parfois difficile et peut nécessiter l'utilisation de plusieurs films. Des problèmes se posent à la jonction des films :

- soit une partie du revêtement fonctionnel n'est pas couverte par l'un ou l'autre des films et dans ce cas la protection est incomplète,
- 15 - soit les films se chevauchent, ce qui entraîne potentiellement des risques lors de la découpe du substrat.

Des films polymères obtenus à partir d'une phase liquide et pouvant être enlevés par nettoyage à l'aide de solutions aqueuses ont également été développés. La demande WO 00/50354 divulgue par exemple des films obtenus à partir de solutions aqueuses de polymères acryliques facilement éliminables à l'eau, puisque le polymère est lui-même soluble dans l'eau.

La demande WO 01/02496 divulgue un revêtement destiné à protéger temporairement un substrat pendant une étape de transport, de manipulation ou de stockage, par l'application d'un revêtement protecteur amovible. Le revêtement peut être un film obtenu à partir de solutions aqueuses de polymères. Les polymères constituant le film peuvent être choisis parmi les homopolymères ou copolymères d'amidon ou de caséine, les polymères dérivés de protéines, les polymères acryliques, les polyacrylamides, les polymères d'oxyde de polyalkylène, l'acétate de polyvinyle, les alcools polyvinylique, la polyvinylpyrrolidone, les copolymères styrène / acide acrylique, les copolymères éthylène / acide acrylique, les copolymères cellulosiques et les dérivés de la cellulose.

Le revêtement protecteur est préférentiellement éliminé par lavage aqueux. Selon un mode de réalisation non préférentiel, ce revêtement peut également être éliminé par décomposition thermique ou combustion.

Les couches de protection temporaire éliminables durant le lavage ne sont pas susceptibles de protéger le substrat contre la corrosion humide durant le stockage. Mais surtout, ces couches ne protègent pas le revêtement fonctionnel pendant les phases de lavage. De plus, elles présentent en outre l'inconvénient de provoquer une
5 pollution de la machine à laver du transformateur.

Les solutions de l'art antérieur ne sont pas suffisamment efficaces pour limiter le contact entre le revêtement fonctionnel et les éléments chimiques incluant l'eau liquide ou la vapeur d'eau, pouvant entraîner une corrosion à froid durant les différentes étapes de stockage et/ou de transformation.

10 Il existe donc un besoin de protéger temporairement les substrats portant un revêtement fonctionnel pendant les étapes de fabrication, de transformation, de transport et/ou de stockage. La protection temporaire doit être suffisamment durable pour permettre une protection de la surface du substrat à la fois contre les altérations physiques, contre la corrosion en milieu humide ou lors d'une étape de lavage.

15 A cet effet, l'invention a pour objet un article comprenant un substrat comprenant deux faces principales définissant deux surfaces principales séparées par des bords, ledit substrat portant :

- un revêtement fonctionnel déposé sur au moins une partie d'une surface principale et
- 20 - une couche de protection temporaire déposée sur au moins une partie du revêtement fonctionnel,
caractérisé en ce que :
 - la couche de protection temporaire a une épaisseur d'au moins 1 micromètre,
 - la couche de protection temporaire est non soluble dans l'eau,
 - 25 - la couche de protection temporaire est obtenue à partir d'une composition comprenant des composés (méth)acrylates.

La couche de protection temporaire est durcie par séchage, par cuisson IR, par irradiation UV ou par faisceau d'électrons.

La couche de protection temporaire est obtenue à partir d'une composition
30 liquide comprenant des composés (méth)acrylates choisis parmi des monomères, des oligomères, des prépolymères ou des polymères comprenant au moins une fonction (méth)acrylate.

La couche de protection temporaire selon l'invention est spécifiquement destinée à être éliminée lors d'un traitement thermique de type trempe, recuit et/ou
35 bombage à une température suffisante pour permettre son élimination par

décomposition thermique. De manière surprenante, cette couche de protection temporaire est éliminée sans nuire aux propriétés optiques du substrat portant le revêtement fonctionnel. Une seule et même étape de traitement thermique du substrat protégé permet d'éliminer la protection du substrat et de conférer au substrat
5 certaines propriétés ou conformation (substrat trempé et/ou bombé).

De préférence, le substrat protégé, c'est-à-dire le substrat portant la couche de protection temporaire n'a pas subi de traitement thermique de type trempe, recuit et/ou bombage, c'est-à-dire de traitement thermique à une température supérieure à 200 °C ou supérieure à 400 °C. Le substrat protégé n'est pas trempé et/ou bombé.

10 De préférence, le substrat portant le revêtement fonctionnel n'a pas subi de traitement thermique à température élevée de type trempe, recuit et/ou bombage, c'est-à-dire de traitement thermique à une température supérieure à 200 °C ou supérieure à 400 °C. Cela signifie que l'article formé par le substrat et le revêtement fonctionnel n'a pas subi de traitement thermique à température élevée. Cela signifie
15 également que le procédé ne comporte pas d'étape de traitement thermique à température élevée, c'est-à-dire de traitement thermique à une température supérieure à 200 °C ou supérieure à 400 °C, entre le dépôt du revêtement fonctionnel et le dépôt de la couche de protection temporaire.

Cette couche de protection temporaire comprend essentiellement des
20 matériaux organiques de type polymère (méth)acrylate. Sa formulation chimique permet une combustion rapide et complète durant un traitement thermique et ne génère lors de sa décomposition que des molécules volatiles faciles à éliminer.

Cette couche non soluble dans l'eau permet d'obtenir une protection efficace lors de l'étape de lavage et contre la corrosion humide.

25 De façon surprenante, la protection est conservée même lorsque le substrat subit des découpes successives. En effet, les substrats protégés selon l'invention semblent protégés des mécanismes de corrosion qui pourraient s'initier d'une part en pleine face mais également à partir du bord de découpe. Les substrats protégés selon l'invention peuvent donc être découpés plusieurs fois sans nécessiter de
30 modifier la couche de protection et sans perdre les fonctions de protection mécanique et chimique.

L'invention a également pour objet le procédé de protection dudit article et la ligne de fabrication d'un substrat protégé selon l'invention. Dans la suite du texte, les modes de réalisation préférés s'appliquent de la même manière aux différents objets
35 de l'invention, le substrat, le procédé et la ligne de fabrication.

La demande WO 01/02496 ne mentionne pas de polymères comparables aux composés (méth)acrylates utilisés selon l'invention. Cette demande divulgue préférentiellement des couches protectrices organiques solubles dans l'eau notamment à base d'alcool polyvinylique facilement hydrolysables. De telles couches
5 ne répondent pas à la problématique de l'invention qui est notamment de résister à la corrosion en milieu humide et/ou au lavage avant transformation.

Mais surtout, bien que ce document envisage l'élimination d'une couche de protection temporaire organique par décomposition thermique lors d'un traitement de type trempe, il dissuade de procéder ainsi. En effet, il est expressément mentionné
10 que l'élimination par combustion n'est pas préférentiellement utilisée lorsque les substrats comprennent un revêtement fonctionnel déposé par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique (magnétron).

De manière surprenante, la couche de protection temporaire selon l'invention peut être totalement éliminée lors d'un traitement thermique par décomposition sans nuire aux propriétés optiques, énergétiques ou thermiques conférées au substrat par
15 le revêtement fonctionnel. Ces propriétés avantageuses sont obtenues même lorsque le revêtement fonctionnel a été déposé par pulvérisation cathodique magnétron.

La couche de protection temporaire selon l'invention est destinée à être appliquée de préférence en sortie de la ligne de fabrication des substrats portant des revêtements fonctionnels. L'étape de dépôt peut être facilement intégrée dans le
20 procédé de fabrication du substrat portant le revêtement fonctionnel.

L'application d'une couche de protection temporaire obtenue à partir d'une composition liquide essentiellement exempte de solvant et durcie de préférence par irradiation UV, par cuisson IR ou par faisceau d'électrons est particulièrement
25 avantageuse. Le choix de cette technologie sans solvant simplifie de manière considérable la mise en œuvre industrielle d'un procédé comprenant une étape d'application d'une telle couche. L'absence de solvant permet d'éviter la mise en place d'un dispositif de séchage, de récupération, de traitement des vapeurs de solvant qui ne doivent pas être émises dans l'atmosphère. Les modifications à
30 apporter peuvent se limiter à insérer en fin de ligne un dispositif de dépôt par exemple par enduction au rouleau « roller coater » ainsi qu'un dispositif de réticulation tel qu'une lampe UV.

La composition liquide présente, grâce au choix judicieux des composés (méth)acrylates, une viscosité adaptée pour permettre d'obtenir facilement une
35 couche de protection temporaire d'épaisseur supérieure ou égale à 1 μm et une

réactivité suffisante pour permettre une réticulation quasiment instantanée sur toute l'épaisseur. La nature chimique, le degré de réticulation, la densité ainsi que l'épaisseur de la couche de protection temporaire concourent à l'obtention d'une protection efficace contre l'abrasion, l'apparition de rayures et la corrosion. Ces propriétés de protection sont obtenues pour des épaisseurs inférieures à 50 micromètres.

Enfin, l'absence de solvant couplée au durcissement quasiment instantané par exemple par irradiation UV ou par faisceau d'électrons permet d'obtenir des substrats protégés sans incidence sur les cadences de fabrication. Avantageusement, les vitesses d'enduction sont compatibles avec les vitesses de dépôt des revêtements fonctionnels ce qui permet une fabrication continue des substrats portant un revêtement fonctionnel et une couche de protection temporaire selon l'invention. Par exemple, les vitesses d'application de la couche de protection temporaire, comprenant par exemple l'enduction et la réticulation, peuvent être comprises entre 1 et 90 m/min sur un substrat de largeur 1 m à 3,3 m.

Bien que l'invention convienne tout particulièrement pour la protection de substrats portant des revêtements fonctionnels mécaniquement faibles, la solution de l'invention peut s'appliquer à la protection de substrats portant tous types de revêtement fonctionnel.

Le revêtement fonctionnel comprend au moins une couche fonctionnelle. La couche fonctionnelle est de préférence une couche pouvant agir sur le rayonnement solaire et/ou le rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde. Ces couches fonctionnelles sont par exemple des couches fonctionnelles métalliques à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent.

Le substrat peut comprendre un revêtement fonctionnel comprenant un empilement de couches minces comportant successivement à partir du substrat une alternance de n couches métalliques fonctionnelles, notamment de couches fonctionnelles à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et de $(n+1)$ revêtements antireflets, chaque revêtement antireflet comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements antireflets.

Le substrat peut comprendre un empilement de couches minces comportant successivement à partir du substrat une alternance de deux couches métalliques fonctionnelles, notamment de couches fonctionnelles à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et de trois revêtements antireflets, chaque

revêtement antireflet comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements antireflets.

Le substrat peut également comprendre un empilement de couches minces
5 comportant successivement à partir du substrat une alternance de trois couches métalliques fonctionnelles, notamment de couches fonctionnelles à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et de quatre revêtements antireflets, chaque revêtement antireflet comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux
10 revêtements antireflets.

L'épaisseur du revêtement fonctionnel est :

- supérieure à 100 nm, de préférence supérieure à 150 nm,
- inférieure à 300 nm, de préférence inférieure à 250 nm.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, le
15 revêtement fonctionnel comprend une couche supérieure choisie parmi les nitrures, oxydes ou oxy-nitrures de titane, de zirconium et/ou d'hafnium. La couche supérieure du revêtement fonctionnel est la couche la plus éloignée du substrat et/ou la couche en contact direct avec la couche de protection temporaire.

De manière surprenante, le demandeur a découvert qu'il existe une synergie
20 entre une couche supérieure à base de titane, de zirconium et/ou de hafnium et la couche de protection temporaire. Cette synergie se traduit notamment par l'absence totale de défaut en surface ainsi que par de très faibles variations colorimétriques entre le produit avant et après trempe. Enfin, la synergie se traduit également par un très faible flou après trempe.

25 La couche supérieure peut en particulier être une couche :

- de nitrure de titane ; de nitrure de zirconium ; de nitrure d'hafnium ; de nitrure de titane et de zirconium ; de nitrure de titane, de zirconium et d'hafnium ;
- d'oxyde de titane ; d'oxyde de zirconium ; d'oxyde d'hafnium ; d'oxyde de titane et de zirconium ; d'oxyde de titane, de zirconium et d'hafnium.

30 L'épaisseur de ces couches supérieures est préférentiellement comprise entre 1 et 20 nm et mieux comprise entre 1 et 5 nm.

Selon une variante, la couche supérieure peut être une couche de nitrure de silicium éventuellement dopé à l'aluminium. L'épaisseur de cette couche supérieure est préférentiellement comprise entre 5 et 50 nm et mieux comprise entre 10 et
35 50 nm.

Le revêtement fonctionnel peut être déposé par tout moyen connu tel que par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique, par évaporation thermique, par CVD ou PECVD, par pyrolyse, par dépôt par voie chimique, par voie de type sol-gel ou dépôt de couches inorganiques par voie humide.

5 Le revêtement fonctionnel est de préférence déposé par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique. Selon ce mode de réalisation avantageux, toutes les couches du revêtement fonctionnel sont déposées par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique. La couche de protection temporaire est avantageusement directement au contact du revêtement fonctionnel.

10 La couche de protection temporaire est essentiellement de nature organique. Les composés (méth)acrylates ayant réagis entre eux représentent au moins 90% en masse de la masse de la couche de protection temporaire.

Par (méth)acrylate, on entend un acrylate ou un méthacrylate. On entend par « composés (méth)acrylate », les esters de l'acide acrylique ou méthacrylique
15 comportant au moins une fonction acroyle ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$) ou méthacroyle ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$). Ces esters peuvent être des monomères, des oligomères, des pré-polymères ou des polymères. Ces composés (méth)acrylate, lorsqu'ils sont soumis aux conditions de polymérisation, donnent un réseau polymère doté d'une structure solide.

20 Les composés (méth)acrylate utilisés selon l'invention peuvent être choisis parmi les (méth)acrylates monofonctionnels et polyfonctionnels tels que les (méth)acrylates mono-, di-, tri-, poly-fonctionnels. Des exemples de tels monomères sont :

- les (méth)acrylates monofonctionnels tels que le méthyl(méth)acrylate,
25 éthyl(méth)acrylate, n- ou ter-butyl(méth)acrylate, hexyl(méth)acrylate, cyclohexyl(méth)acrylate, 2-éthylhexyl(méth)acrylate, benzyl(méth)acrylate, 2-éthoxyethyl(méth)acrylate, phényloxyethyl(méth)acrylate, hydroxyethylacrylate, hydroxypropyl(méth)acrylate, vinyl(méth)acrylate caprolactone acrylate, isobornyl méthacrylate, lauryl methacrylate, polypropylène glycol monométhacrylate,

30 - les (méth)acrylates difonctionnels tels que 1,4-butanediol di(méth)acrylate, éthylène diméthacrylate, 1,6-hexandiol di(méth)acrylate, bisphénol A di(méth)acrylate, triméthylolpropane diacrylate, triéthylène glycol diacrylate, éthylène glycol di(méth)acrylate, polyéthylène glycol di(méth)acrylate, le tricyclodécane diméthanol diacrylate,

- les (méth)acrylates trifonctionnels tels que triméthylolpropane triméthacrylate, triméthylolpropane triacrylate, pentaérythritol triacrylate, ethoxylated triméthylolpropane triacrylate, triméthylolpropane triméthacrylate, tripropylène glycol triacrylate,
- 5 - les (méth)acrylate de fonctionnalité supérieure tels que pentaérythritol tétra(méth)acrylate, ditriméthylpropane tétra(méth)acrylate, dipentaérythritol penta(méth)acrylate ou hexa(méth)acrylate.

Selon un mode de réalisation avantageux, la couche de protection temporaire ne comprend pas de matière de remplissage minérale telle que des charges ou des pigments. La couche de protection temporaire ne comprend pas non plus d'additifs non susceptibles d'être éliminés lors du traitement thermique tels que des composés organiques comprenant du silicium de type siloxanes.

La couche de protection temporaire présente une épaisseur :

- supérieure à 1 micromètre, de préférence supérieure à 5 micromètres,
- 15 - inférieure à 100 micromètres, de préférence inférieure à 50 micromètres,
- comprise entre 2 et 100 micromètres, entre 5 et 50 micromètres ou entre 10 et 30 micromètres.

La couche de protection temporaire présente un grammage compris entre 5 et 50 g/m², de préférence entre 10 et 30 g/m².

Selon des modes de réalisations avantageux de l'invention, la composition liquide présente les caractéristiques suivantes :

- la composition liquide comprend moins de 20% en masse de solvant par rapport à la masse totale de la composition liquide,
- la composition liquide comprend moins de 10% en masse de solvant par rapport à la masse totale de la composition liquide,
- 25 - la composition liquide est sans solvant,
- la composition liquide présente une viscosité mesurée à 25 °C :
 - d'au moins 0,05 Pa.s, d'au moins 0,08 Pa.s, d'au moins 0,1 Pa.s, d'au moins 0,50 Pa.s,
 - 30 - d'au plus 5 Pa.s, d'au plus 2 Pa.s,
 - comprise entre 0,05 et 5 Pa.s ;
- la composition liquide comprend au moins un initiateur de polymérisation, de préférence un photoinitiateur,

- l'initiateur de polymérisation représente 0,1 à 20 %, ou 1 à 15 %, de préférence 5 à 15 % et mieux 8 à 12 % en masse de la masse totale des composés (méth)acrylates,
- la composition liquide comprend en outre au moins un additif choisi parmi les plastifiants, les absorbeurs, des agents de séparation, des stabilisants à la chaleur et/ou à la lumière, des agents épaississants ou des modificateurs de surface,
- la somme de tous les additifs est comprise entre 0 et 5 % en masse de la masse de la composition liquide,
- les composés (méth)acrylates choisis parmi les esters de l'acide acrylique ou méthacrylique comportant au moins deux fonctions acroyle ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$) ou méthacroyle ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$),
- la composition liquide comprend en masse par rapport à la masse totale des composés (méth)acrylates, par ordre de préférence croissant, au moins 50 %, au moins 60 %, au moins 70 %, au moins 80 %, au moins 90 %, 100 % de composés (méth)acrylates choisis parmi les esters de l'acide acrylique ou méthacrylique comportant au moins deux fonctions acroyle ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$) ou méthacroyle ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$),
- la composition liquide comprend :
 - au moins un oligomère uréthane-acrylique aliphatique,
 - au moins un monomère (méth)acrylate choisi parmi les monomères (méth)acrylates mono, bi, tri-fonctionnel,
 - au moins un initiateur de polymérisation,
- la composition liquide comprend :
 - au moins un oligomère uréthane-acrylique aliphatique,
 - au moins un monomère (méth)acrylate difonctionnel,
 - au moins un monomère (méth)acrylate trifonctionnel,
 - au moins un initiateur de polymérisation, de préférence un photoinitiateur,
- la composition liquide comprend en masse par rapport à la masse totale des composés (méth)acrylates :
 - 30 à 80 % en masse d'au moins un oligomère uréthane-acrylique aliphatique,
 - 20 à 70 % en masse d'au moins au moins un monomère (méth)acrylate choisi parmi un (méth)acrylate mono, bi, tri fonctionnel.

Selon l'invention, les initiateurs de polymérisation ne sont pas considérés comme des additifs.

La composition liquide peut être appliquée à température ambiante par tout moyen connu et notamment par enduction au rouleau, par aspersion, par trempage, par enduction au rideau, ou par pistoletage. La composition liquide est préférentiellement appliquée par enduction au rouleau. La vitesse de dépôt de la
5 composition liquide peut être comprise entre 1 et 90 m/min.

La couche de protection temporaire peut être durcie :

- par séchage à une température inférieure à 200°C pendant une durée allant par exemple de 10 s à 180 s,
- par réticulation UV (différentes longueurs d'onde) de préférence à l'air libre et à
10 température ambiante ou
- par faisceau d'électron.

La composition liquide comprend en outre un initiateur de polymérisation dont la nature est fonction du type de durcissement choisi. Par exemple, en cas de durcissement thermique, on utilise des initiateurs de type peroxyde de benzoyle. En
15 cas de durcissement par rayonnement UV, on utilise des initiateurs dits photoinitiateurs.

Le substrat à protéger doit supporter un traitement thermique au-delà de 200°C, de préférence au-delà de 400 °C. L'invention concerne donc tout substrat constitué de matériaux résistants à ces températures sans altération majeure. A titre
20 de substrat, on peut citer les substrats en verre, les substrats en vitro-céramique, les substrats en céramique, les substrats en acier, les substrats en métal à point de fusion supérieur à 250°C. Le substrat est de préférence un substrat en verre.

Avantageusement, le substrat portant la couche de protection temporaire n'a pas subi de traitement thermique de type trempe, recuit et/ou bombage, c'est-à-dire
25 de traitement thermique à une température supérieure à 200 °C.

Le substrat en verre peut être plat, incolore et/ou teinté. L'épaisseur du substrat est de préférence comprise entre 1 et 19 mm, plus particulièrement entre 2 et 10 mm, voire entre 3 et 6 mm.

Selon une variante de l'invention, la couche de protection temporaire peut
30 servir à protéger le revêtement fonctionnel pendant une étape de dépôt d'un autre revêtement. Cet autre revêtement peut être déposé sur une partie de la surface principale du substrat portant le revêtement fonctionnel ou sur une partie de la surface principale du substrat ne portant pas le revêtement fonctionnel.

Il est notamment connu que pour l'obtention de substrats bi-fonctionnalisés
35 portant un revêtement fonctionnel sur chaque face principale, le contact du

revêtement fonctionnel déposé en premier avec les rouleaux du dispositif de dépôt durant le second passage permettant le dépôt du deuxième revêtement entraîne des altérations dommageables de la qualité du premier revêtement (pollution, rayures). Ces altérations devenant visibles après dépôt du deuxième revêtement fonctionnel et

5 éventuellement trempe. L'invention permet de pallier à ce problème en protégeant le premier revêtement par une couche de protection destinée à disparaître durant la trempe ou le bombage du substrat bi-fonctionnalisé.

Selon une autre variante de l'invention, la couche de protection temporaire peut servir à protéger la surface arrière du substrat pendant le dépôt d'un revêtement

10 fonctionnel. En effet, le passage sur les rouleaux de la face arrière d'un substrat, par exemple en verre, lors du dépôt d'un revêtement fonctionnel, est susceptible d'altérer partiellement la dite surface (salissure, rayure). L'invention permet de pallier à ce problème en protégeant la surface arrière du substrat avant dépôt du premier revêtement.

15 La couche de protection temporaire peut être déposée :

- sur chacune des surfaces principales du substrat, et/ou
- sur au moins un bord du substrat, et/ou
- sur chacun des bords du substrat.

Lorsque la couche de protection temporaire est déposée sur chacune des

20 surfaces principales du substrat et sur chacun des bords du substrat, la protection chimique et/ou mécanique est alors conférée sur l'entière surface du substrat.

La couche de protection temporaire peut être déposée sur un substrat en verre avant ou après une étape de découpe, c'est-à-dire sur un substrat en verre à la taille finale ou proche de la taille finale (primitif).

25 L'invention a encore pour objet un procédé de protection d'un article comprenant un substrat comprenant deux faces principales définissant deux surfaces principales séparées par des bords, ledit substrat en verre portant un revêtement fonctionnel déposé sur au moins une partie d'une surface principale, ledit procédé de protection comprenant les étapes suivantes :

- 30
- préparer une composition liquide comprenant des composés (méth)acrylates choisis parmi des monomères, des oligomères, des prépolymères ou des polymères comprenant au moins une fonction (méth)acrylate,
 - appliquer la composition sur au moins une partie du revêtement fonctionnel de préférence à l'aide d'un rouleau, sur une épaisseur d'au moins 1 micromètre,
 - 35 - réticuler la composition de façon à former la couche de protection temporaire.

Le procédé de protection comprend l'étape d'élimination de ladite couche de protection temporaire par un traitement thermique à température élevée. La température de traitement thermique est supérieure à 200 °C, supérieure à 300 °C, ou supérieure à 400 °C. Les traitements thermiques sont choisis parmi un recuit, par exemple par un recuit flash tel qu'un recuit laser ou flammage, une trempe, et/ou un bombage.

La composition liquide comprend de préférence moins de 20% en masse de solvant par rapport à la masse totale de la composition liquide et une viscosité comprise entre 0,05 et 5 Pa.s

Le procédé de protection d'un substrat comprend en outre une étape d'élimination de ladite couche de protection temporaire par un traitement thermique. Les traitements thermiques sont choisis parmi un recuit, par exemple par un recuit flash tel qu'un recuit laser ou flammage, une trempe, et/ou un bombage. La température de traitement thermique est supérieure à 200 °C, supérieure à 300 °C, ou supérieure à 400 °C.

Le traitement thermique nécessaire pour éliminer la couche de protection peut être un recuit dans un four statique ou dynamique. Le traitement thermique peut alors avoir pour objectif d'améliorer la cristallisation d'une ou plusieurs couches incluses dans l'empilement à protéger.

Le revêtement fonctionnel comprend au moins une couche fonctionnelle déposée lors d'une étape de dépôt par magnétron.

La couche de protection temporaire est formée immédiatement après l'étape de dépôt du revêtement fonctionnel. Selon l'invention, on considère que la couche de protection temporaire peut être formée « immédiatement après », lorsque la couche de protection temporaire peut être formée moins de 10 minutes, de préférence moins de 5 minutes et mieux moins de 1 minutes après l'étape de dépôt du revêtement fonctionnel.

L'invention concerne également une ligne de fabrication d'un article comprenant un substrat comprenant deux faces principales définissant deux surfaces principales séparées par des bords, ledit substrat portant :

- un revêtement fonctionnel déposé sur au moins une partie d'une surface principale et
- une couche de protection temporaire déposée sur au moins une partie du revêtement fonctionnel, obtenue à partir d'une composition liquide, caractérisé en ce qu'il comporte :

- i) un dispositif de dépôt d'un revêtement fonctionnel,
- ii) un dispositif de dépôt d'une composition liquide comprenant un moyen de stockage et un moyen permettant l'application sous forme de couche de ladite composition liquide,
- 5 iii) un dispositif de réticulation par exemple thermique, par irradiation UV ou par faisceau d'électrons,
- iv) des moyens permettant de déplacer ledit substrat des dispositifs i) à iii).

Le dispositif de dépôt d'un revêtement fonctionnel peut être un dispositif de dépôt par pyrolyse, un dispositif de dépôt par voie chimique et de préférence un
10 dispositif de pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique (magnétron).

Le dispositif de dépôt d'une composition liquide comprenant un moyen de stockage et un moyen permettant l'application sous forme de couche de ladite composition liquide est de préférence un dispositif d'enduction au rouleau. Ce
15 dispositif peut comprendre un rouleau d'application et un contre-rouleau. La composition liquide peut alors être amenée par pompage dans l'espace défini entre les deux rouleaux constituant un moyen de stockage et appliquée par entraînement des rouleaux.

De préférence, le dispositif de réticulation est une lampe UV.

20 Le substrat en verre protégé selon l'invention peut être empilé sans pollution croisée, ni apparition de rayures mécaniques, immédiatement après dépôt des revêtements fonctionnels.

Le substrat en verre protégé selon l'invention répond avantageusement aux critères suivants :

- 25 - protection mécanique à la rayure se traduisant par exemple par une résistance au test Erichsen à la pointe (EST) d'au moins 7 N et au test Clement supérieur à 20 N,
- protection aux sollicitations mécaniques de la transformation se traduisant par une résistance accrue du revêtement fonctionnel localisé sous la couche de protection au différent mode de stockage, à la brosse de machine à laver, au façonnage et à
30 la découpe,
- protection à la corrosion humide, en particulier mécanisme de corrosion des couches d'argent soumises à la condensation d'un film d'eau durant le stockage ou le transport.

- résistance de la couche de protection durant la trempe pendant un temps suffisant pour que le verre reste hautement émissif durant un temps permettant un gain en énergie significatif,
- excellente adhésion de la couche de protection au revêtement fonctionnel pour
5 supporter sans délamination toutes les étapes de transformation avant trempe,
- élimination de la couche de protection temporaire sans laisser de résidus minéralisés en cas de trempe ou de bombage quel que soit le type de chauffage (radiatif/convectif).

10 **EXEMPLES**

I. Matériaux utilisés

1. Substrats et couches fonctionnelles

15

Les substrats utilisés sont des substrats en verre plan d'environ 6 mm d'épaisseur obtenus par un procédé de flottage (" float ") qui consiste à déverser le verre en fusion sur un bain d'étain.

Des revêtements fonctionnels conférant des propriétés de contrôle solaire
20 comprenant un empilement de couches minces ont été déposés grâce à un dispositif de pulvérisation cathodique assisté par champ magnétique (magnétron).

Le premier revêtement fonctionnel, appelé ci-après tri-couches Ag, comprend successivement à partir du substrat une alternance de trois couches d'argent (couches métalliques fonctionnelles) et de quatre revêtements antireflets, chaque
25 revêtement antireflet comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements antireflets. L'épaisseur totale de ce revêtement fonctionnel est comprise entre 200 et 250 nm.

Le deuxième revêtement fonctionnel, appelé ci-après bi-couches Ag,
30 comprend un empilement de couches minces comportant successivement à partir du substrat une alternance de deux couches d'argent et de trois revêtements antireflets, chaque revêtement antireflet comportant plusieurs couches diélectriques, de manière à ce que chaque couche d'argent soit disposée entre deux revêtements antireflets. L'épaisseur totale de ce revêtement fonctionnel est comprise entre 150 et 200 nm.

La couche supérieure des premier et deuxième revêtements fonctionnels est choisie parmi :

- OC1 : une couche de nitrure de titane, de zirconium et de hafnium obtenue à partir de cibles de titane métallique, d'alliage métallique de titane et de zirconium ou d'alliage métallique de titane, zirconium et hafnium (TiZrHfNx) de 2 à 5 nm,
- OC2 : une couche d'oxyde de titane obtenue à partir d'une cible de titane métallique ou d'oxyde de titane TiOx sous stœchiométrique ($x < 2$) de 2 à 5 nm ou
- OC3 : une couche de nitrure de silicium obtenue à partir d'une cible de silicium éventuellement dopé de 10 à 50 nm.

10

2. Couche de protection temporaire

Des compositions liquides ont été réalisées avec des mélanges d'oligomères et de monomères comprenant au moins une fonction acrylate commercialisés par la société Sartomer :

15

CN9276 : oligomère uréthane-acrylate aliphatique tétra-fonctionnel,

SR351 : triméthylolpropane triacrylate, monomère acrylate tri-fonctionnel,

SR833S : tricyclodécane diméthanol diacrylate, monomère acrylate di-fonctionnel.

La présence de l'oligomère uréthane-acrylate permet de moduler les propriétés de dureté et de souplesse de la couche de protection temporaire.

20

La couche de protection temporaire est ensuite durcie soit par séchage soit par réticulation aux UV. Un initiateur de polymérisation est ajouté et choisi en fonction du type de réticulation. Par exemple :

- pour une réticulation thermique, l'initiateur est du peroxyde de benzoyle,
- pour une réticulation UV, l'initiateur peut être choisi parmi les photo-initiateurs commercialisés par BASF sous la dénomination Irgacure® tel que l'Iragure 500, par Lambson sous la dénomination Speedcure 500 ou par Lamberti sous la dénomination Esacure HB.

25

Compositions	A	B	C	D
Constituant principaux :				
- oligomère acrylate	40	40	60	36
- di-fonctionnel acrylate	30	30	20	25
- tri-fonctionnel acrylate	30	30	20	25
Initiateur :				
- Thermique	3	-	-	-
- UV	-	5	5	5
Solvant : acétate de butyle	-	-	-	9
Viscosité à 25 °C(Pa.s)	0,71	0,50	1,08	0,15

Les compositions sont définies en parties en masse.

Les constituants principaux sont constitués par les oligomères, monomères et éventuellement prépolymères.

5 Les compositions liquides sont appliquées sur les substrats en verre par enduction au rouleau. Des épaisseurs comprises entre 10 et 20 μm sont obtenues en utilisant des vitesses pour le rouleau applicateur comprises entre environ 15 et 25 m/min.

Les couches temporaires A durcies par séchage sont chauffées à 150°C pendant 15 min et ainsi parfaitement sèches et dures.

Les couches temporaires D sont préalablement séchées dans un four type IR à une température d'au moins 120°C mais inférieure à 170°C avant un passage sous UV pour réticulation.

15 Les couches temporaires B, C ou D durcies par irradiation UV sont réticulées à une vitesse de 15 m/min par un rayonnement UV fourni par une lampe à mercure de puissance 120 W. Dans ces conditions, la polymérisation du mélange de monomères et d'oligomères est obtenue dans la gamme d'épaisseur de 10 à 20 μm .

Les couches temporaires durcies par irradiation UV peuvent également être réticulées grâce à un système de réticulation LED UV.

20

II. Evaluation des propriétés mécaniques

Ces essais ont été réalisés sur des substrats en verre portant :

- un revêtement fonctionnel tri-couches argent,
- une couche de protection temporaire de type C.

Les épaisseurs testées pour la couche fonctionnelle sont respectivement de 13 et 20 μm .

Les substrats sont soumis à une trempe thermique dans les conditions suivantes : 685-695°C pendant 40-50s/mm de verre. Puis, un test Erichsen à la
5 Pointe (EST) et un test Haute Humidité (HH) sont réalisés.

Le test Erichsen consiste à reporter la valeur de la force nécessaire, en Newton, pour réaliser une rayure dans l'empilement (pointe de Van Laar, bille d'acier).

Les indicateurs d'appréciation suivants ont été utilisés :

- «+++» : pas de rayure,
- 10 «0» : rayures non continues,
- «--» : nombreuses rayures non continues,
- «---» : rayure continues.

Le test humidité (HH) consiste à stocker des échantillons pendant 8 jours à 90 % de l'humidité relative et à 60 °C et à observer la présence éventuelle de défauts
15 tels que des piqures de corrosion. Les indicateurs d'appréciation suivants ont été utilisés :

- «+» : pas de piqure,
- «-» : nombreuses piqures.

Les tableaux ci-dessous récapitulent les vitrages, les conditions d'évaluation et
20 les indicateurs d'appréciation. Un substrat de référence portant un revêtement fonctionnel sans couche de protection temporaire est comparé à deux substrats portant un revêtement fonctionnel et une couche de protection temporaire de 13 et de 24 μm d'épaisseur. Le test a été réalisé sur deux endroits différents de la surface d'un même substrat. Ces exemples montrent clairement l'excellente résistance à la rayure
25 et à la corrosion humide des substrats protégés selon l'invention.

Test Erichsen	0,1	0,5	0,7	1	3	5	7	10
Référence	+++	+++	+++	0	---	---	---	---
	+++	+++	+++	0	---	---	---	---
C-13 μm	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	--
	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	--
C-24 μm	+++	+++	+++	+++	+++	+++	0	--
	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	--

Test HH	Appréciatio n
Référence	-
C-13 μm	+
C-24 μm	+

Le substrat de référence selon le test Erichsen comprend dès 1 N de fines rayures et à 10 N de nombreuses rayures continues très visibles, homogènes en épaisseur. Un même substrat protégé par une couche de protection temporaire selon l'invention comprend beaucoup moins de rayures après trempe pour des forces
5 appliquées de 7 à 10 N. De plus, les rayures sont non-continues.

Les substrats protégés par une couche de protection temporaire selon l'invention ne comprennent pas de pique de corrosion. Ces essais montrent qu'un substrat portant un revêtement fonctionnel de 13 μm d'épaisseur est efficacement protégé.
10

III. Evaluation des propriétés après trempe

Les essais de trempe réalisés montrent l'enlèvement total de la couche de protection temporaire sans détérioration des substrats portant les revêtements fonctionnels. Cet aspect a été vérifié en mesurant les coordonnées colorimétriques.
15 Des substrats de verre portant des revêtements fonctionnels qui diffèrent par le choix de la couche supérieure ont été testés. Ils comprennent respectivement comme couche supérieure OC1 (TiZrHfNx) et OC2 (TiOx).

Des substrats appelés ci-après OC1-lnv et OC2-lnv ont été protégés par un revêtement temporaire de type C et soumis à une trempe. Pour comparer, des
20 substrats de référence appelés ci-après OC1-Ref et OC2-Ref n'ont pas été protégés et soumis à une trempe.

La variation colorimétrique au traitement thermique de couleur côté revêtement fonctionnel en réflexion induite par la trempe a été calculée (ΔE). Pour cela :

- les couleurs en réflexion L^* , a^* et b^* dans le système LAB mesurées selon
25 l'illuminant D65, côté couches sont mesurées et
- la variation est mesurée de la façon suivante : $\Delta E = (\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2})^{1/2}$.

Plusieurs mesures de ΔE ont été réalisées pour chaque substrat de verre recouvert d'un revêtement fonctionnel. Le tableau ci-dessous récapitule le résultat de ces essais.

Pour les substrats de référence, le ΔE représente la variation entre les valeurs L, a* et b* obtenues pour un substrat non protégé avant trempe et pour un substrat non protégé trempé.

Pour les substrats de l'invention, le ΔE correspond à la variation entre les valeurs L, a* et b* obtenues pour un substrat non protégé avant trempe et pour un substrat protégé dont la couche de protection a été éliminée suite à la trempe.

Substrat	OC1-Inv	OC1-Ref	OC2-Inv	OC2-Ref
ΔE	11,21	10,70	12,71	10,43
	11,15	11,13	12,51	-
	11,95	10,81	12,93	-

Ces essais montrent que la présence de la couche de protection temporaire selon l'invention ne modifie pas les variations colorimétriques pouvant être induite par un traitement de type trempe. En effet, la différence entre les valeurs de ΔE ne sont pas significatives entre un substrat selon l'invention et un substrat de référence trempés par rapport à un substrat non trempé.

Peu importe la nature de la couche supérieure, on n'observe pas de variation colorimétrique imputable à la présence de la couche de protection temporaire. Cela signifie que la couche de protection temporaire n'induit pas de modification colorimétrique dans le substrat après traitement thermique

IV. Influence de la couche supérieure

Des essais comparatifs pour évaluer l'influence de la couche supérieure sur l'aspect après trempe ont été réalisés. Des substrats portant des revêtements fonctionnels de type tri-couches argent avec des couches supérieures différentes ont été testés. Chacun de ces substrat a été recouvert d'une couche de protection temporaire de type C puis soumis à un traitement thermique de type trempe.

Les observations de la surface après traitement thermique en fonction de la nature de la couche supérieure sont les suivantes :

- OC1 (TiZrHfNx) : aucun défaut,
- OC2 (TiOx) : aucun défaut,
- OC3 (Si3N4) : aucun défaut.

D'autres couches de supérieure ont été testées. Ces couches n'ont pas permis d'obtenir d'aussi bons résultats que ceux obtenus avec les nitrures, oxydes ou oxy-nitrures de titane, de zirconium et/ou d'hafnium. Des revêtements fonctionnels

comprenant des couches supérieures à base de titane, zirconium et/ou hafnium protégés par des couches temporaires selon l'invention montrent une meilleure résistance à la corrosion et des niveaux de flou très faibles.

REVENDEICATIONS

1. Article comprenant un substrat comprenant deux faces principales définissant deux surfaces principales séparées par des bords, ledit substrat portant :
- 5 - un revêtement fonctionnel déposé sur au moins une partie d'une surface principale et
- une couche de protection temporaire déposée sur au moins une partie du revêtement fonctionnel,
- caractérisé en ce que :
- 10 - la couche de protection temporaire a une épaisseur d'au moins 1 micromètre,
- la couche de protection temporaire est non soluble dans l'eau,
- la couche de protection temporaire est obtenue à partir d'une composition comprenant des composés (méth)acrylates.
2. Article comprenant un substrat selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en
- 15 ce que le substrat portant le revêtement fonctionnel n'a pas subi de traitement thermique à une température supérieure à 400 °C.
3. Article comprenant un substrat selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que les composés (méth)acrylates ayant réagis entre eux représentent au moins 90% en masse de la masse de la couche de protection temporaire.
- 20 4. Article comprenant un substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le revêtement fonctionnel comprend un empilement de couches minces comportant successivement à partir du substrat une alternance de n couches métalliques fonctionnelles à base d'argent ou d'alliage métallique contenant de l'argent, et de (n+1) revêtements antireflets, chaque
- 25 revêtement antireflet comportant au moins une couche diélectrique, de manière à ce que chaque couche métallique fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements antireflets.
5. Article comprenant un substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le revêtement fonctionnel comprend une couche
- 30 supérieure choisie parmi les nitrures, oxydes ou oxy-nitrures de titane, de zirconium et/ou d'hafnium.
6. Article comprenant un substrat selon la revendication 5 caractérisé en ce que la couche supérieure est choisie parmi une couche :
- de nitrure de titane ; de nitrure de zirconium ; de nitrure d'hafnium ; de nitrure de
- 35 titane et de zirconium ; de nitrure de titane, de zirconium et d'hafnium,

- d'oxyde de titane ; d'oxyde de zirconium ; d'oxyde d'hafnium ; d'oxyde de titane et de zirconium ; d'oxyde de titane, de zirconium et d'hafnium.

7. Article comprenant un substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la couche de protection temporaire est déposée :

- 5
- sur chacune des surfaces principales du substrat et/ou
 - sur au moins un bord du substrat et/ou
 - sur chacun des bords du substrat.

10 8. Procédé de protection d'un article comprenant un substrat comprenant deux faces principales définissant deux surfaces principales séparées par des bords, ledit substrat en verre portant un revêtement fonctionnel déposé sur au moins une partie d'une surface principale, ledit procédé de protection comprenant les étapes suivantes :

- 15
- préparer une composition liquide comprenant des composés (méth)acrylates choisis parmi des monomères, des oligomères, des prépolymères ou des polymères comprenant au moins une fonction (méth)acrylate,
 - appliquer la composition sur au moins une partie du revêtement fonctionnel sur une épaisseur d'au moins 1 micromètre,
 - réticuler la composition de façon à former la couche de protection temporaire.

20 9. Procédé de protection d'un article comprenant un substrat selon la revendication 8 caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape d'élimination de ladite couche de protection temporaire par un traitement thermique à température élevée de type trempe, recuit et/ou bombage, notamment à une température supérieure à 200 °C, supérieure à 300 °C, ou supérieure à 400 °C.

25 10. Procédé de protection d'un article comprenant un substrat selon la revendication 8 ou 9 caractérisé en ce que le revêtement fonctionnel est déposé par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique et en ce que la couche de protection temporaire est directement au contact du revêtement fonctionnel.

30 11. Procédé de protection d'un article comprenant un substrat en verre selon l'une quelconque des revendications 8 à 10 caractérisé en ce que la composition liquide comprend moins de 20% en masse de solvant par rapport à la masse totale de la composition liquide et une viscosité comprise entre 0,05 et 5 Pa.s.

12. Ligne de fabrication d'un article comprenant un substrat comprenant deux faces principales définissant deux surfaces principales séparées par des bords, ledit substrat portant :

- un revêtement fonctionnel déposé sur au moins une partie d'une surface principale et
 - une couche de protection temporaire déposée sur au moins une partie du revêtement fonctionnel, obtenue à partir d'une composition liquide,
- 5 caractérisé en ce qu'il comporte :
- i) un dispositif de dépôt d'un revêtement fonctionnel,
 - ii) un dispositif de dépôt d'une composition liquide comprenant un moyen de stockage et un moyen permettant l'application sous forme de couche de ladite composition liquide,
- 10 iii) un dispositif de réticulation par exemple thermique, par irradiation UV ou par faisceau d'électrons,
- iv) des moyens permettant de déplacer ledit substrat des dispositifs i) à iii).
13. Ligne de fabrication selon la revendication 12 caractérisé en ce que le dispositif de dépôt d'un revêtement fonctionnel est un dispositif de pulvérisation
- 15 cathodique assistée par un champ magnétique.
14. Ligne de fabrication selon la revendication 12 ou 13 caractérisé en ce que le dispositif de dépôt d'une composition liquide comprenant un moyen de stockage et un moyen permettant l'application sous forme de couche de ladite composition liquide est un dispositif d'enduction au rouleau.
- 20 15. Ligne de fabrication selon l'une quelconque des revendications 12 à 14 caractérisé en ce que le dispositif de réticulation est une lampe UV.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/052040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C03C17/32 C03C17/36 C03C17/42 B05D1/28 C23C14/34
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C B65G C09D C08L B05D C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/044897 A1 (THOMSEN SCOTT V [US] ET AL) 19 February 2009 (2009-02-19)	1-7
Y	Fig. 1, 4; [0015], [0016], [0018]- [0020], [0026]-[0034], [0036]-[0038]; [0040]-[0042]	8-15

X	US 2012/009388 A1 (VARAPRASAD DESARAJU V [US] ET AL) 12 January 2012 (2012-01-12)	8-15
Y	Fig. 6, 7; [0001], [0009], [0010], [0023]-[0026], [0043], [0048]-[0049], [0052], [0054]-[0055]; revendications 1, 6, 7, 10, 14	1-7

	-/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 2014

Date of mailing of the international search report

06/11/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deckwerth, Martin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/052040

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/176988 A1 (MEDWICK PAUL A [US] ET AL) 28 November 2002 (2002-11-28)	8-11
Y	Fig. 1; [0010], [0011], [0012], [0015]-[0018], [0023,] [0025], [0029], [0032], [0038], [0041],[0044], [0045], [0053], [0056]; revendications 1, 3, 4, 7, 9, 12-15, 29, 32,34 -----	1-7, 12-15
Y	US 2005/181219 A1 (DEPAUW JEAN-MICHEL [BE] ET AL) 18 August 2005 (2005-08-18) paragraphs [0002], [0006], [0007], [0010] - paragraph [0018]; claims 1,10; figure 1 -----	1-15
A	FR 2 879 188 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 16 June 2006 (2006-06-16) page 2, ligne 2-30; p. 6, l. 30-p. 9, l. 26; p. 13, l. 18-30; p. 14, l. 4-p. 15, l. 28; figure 1 -----	1-15
A	US 2009/258187 A1 (BRADY MICHAEL DONAVON [US] ET AL) 15 October 2009 (2009-10-15) paragraphs [0006], [0007], [0009], [0011], [0014], [0015], [0031] - paragraphs [0041], [0057], [0071]; figures 1,4 -----	1-15
A	US 2007/231553 A1 (HARTIG KLAUS [US] ET AL) 4 October 2007 (2007-10-04) paragraphs [0007], [0011], [0015], [0016], [0033], [0038] - paragraphs [0041], [0043], [0045] - [0048], [0050], [0052], [0055], [0058], [0071]; claims 3,4,12,16,17,18,24,25,,34,36,38; figures 1,2 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/052040

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009044897 A1	19-02-2009	EP 2185481 A1 EP 2188225 A1 US 2009044897 A1 US 2009068350 A1 WO 2009023149 A1 WO 2009023150 A1	19-05-2010 26-05-2010 19-02-2009 12-03-2009 19-02-2009 19-02-2009
US 2012009388 A1	12-01-2012	EP 2404882 A1 US 2012009388 A1	11-01-2012 12-01-2012
US 2002176988 A1	28-11-2002	AR 024640 A1 AU 5761800 A CA 2377714 A1 EP 1200528 A2 JP 2003504227 A JP 2011105003 A MX PA01013196 A US 6849328 B1 US 2002176988 A1 WO 0102496 A2	16-10-2002 22-01-2001 11-01-2001 02-05-2002 04-02-2003 02-06-2011 04-06-2002 01-02-2005 28-11-2002 11-01-2001
US 2005181219 A1	18-08-2005	AU 2003252608 A1 EP 1380553 A1 EP 1521726 A1 US 2005181219 A1 WO 2004007387 A1	02-02-2004 14-01-2004 13-04-2005 18-08-2005 22-01-2004
FR 2879188 A1	16-06-2006	FR 2879188 A1 WO 2006064161 A1	16-06-2006 22-06-2006
US 2009258187 A1	15-10-2009	CN 102123962 A DE 112009000876 T5 JP 2011516392 A KR 20100130642 A TW 201002641 A US 2009258187 A1 WO 2009126255 A1	13-07-2011 28-07-2011 26-05-2011 13-12-2010 16-01-2010 15-10-2009 15-10-2009
US 2007231553 A1	04-10-2007	CA 2646376 A1 CN 101448755 A EP 2004562 A1 JP 2009531178 A KR 20080106473 A US 2007231553 A1 WO 2007112229 A1	04-10-2007 03-06-2009 24-12-2008 03-09-2009 05-12-2008 04-10-2007 04-10-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/052040

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C03C17/32 C03C17/36 C03C17/42 B05D1/28 C23C14/34 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C03C B65G C09D C08L B05D C23C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2009/044897 A1 (THOMSEN SCOTT V [US] ET AL) 19 février 2009 (2009-02-19)	1-7
Y	Fig. 1, 4; [0015], [0016], [0018] - [0020], [0026] - [0034], [0036] - [0038]; [0040] - [0042]	8-15

X	US 2012/009388 A1 (VARAPRASAD DESARAJU V [US] ET AL) 12 janvier 2012 (2012-01-12)	8-15
Y	Fig. 6, 7; [0001], [0009], [0010], [0023] - [0026], [0043], [0048] - [0049], [0052], [0054] - [0055]; revendications 1, 6, 7, 10, 14	1-7

- / - -		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
28 octobre 2014		06/11/2014
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Deckwerth, Martin

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2002/176988 A1 (MEDWICK PAUL A [US] ET AL) 28 novembre 2002 (2002-11-28)	8-11
Y	Fig. 1; [0010], [0011], [0012], [0015]-[0018], [0023,] [0025], [0029], [0032], [0038], [0041],[0044], [0045], [0053], [0056]; revendications 1, 3, 4, 7, 9, 12-15, 29, 32,34 -----	1-7, 12-15
Y	US 2005/181219 A1 (DEPAUW JEAN-MICHEL [BE] ET AL) 18 août 2005 (2005-08-18) alinéas [0002], [0006], [0007], [0010] - alinéa [0018]; revendications 1,10; figure 1 -----	1-15
A	FR 2 879 188 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 16 juin 2006 (2006-06-16) page 2, ligne 2-30; p. 6, l. 30-p. 9, l. 26; p. 13, l. 18-30; p. 14, l. 4-p. 15, l. 28; figure 1 -----	1-15
A	US 2009/258187 A1 (BRADY MICHAEL DONAVON [US] ET AL) 15 octobre 2009 (2009-10-15) alinéas [0006], [0007], [0009], [0011], [0014], [0015], [0031] - alinéas [0041], [0057], [0071]; figures 1,4 -----	1-15
A	US 2007/231553 A1 (HARTIG KLAUS [US] ET AL) 4 octobre 2007 (2007-10-04) alinéas [0007], [0011], [0015], [0016], [0033], [0038] - alinéas [0041], [0043], [0045] - [0048], [0050], [0052], [0055], [0058], [0071]; revendications 3,4,12,16,17,18,24,25,,34,36,38; figures 1,2 -----	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/052040

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2009044897 A1	19-02-2009	EP 2185481 A1 EP 2188225 A1 US 2009044897 A1 US 2009068350 A1 WO 2009023149 A1 WO 2009023150 A1	19-05-2010 26-05-2010 19-02-2009 12-03-2009 19-02-2009 19-02-2009
US 2012009388 A1	12-01-2012	EP 2404882 A1 US 2012009388 A1	11-01-2012 12-01-2012
US 2002176988 A1	28-11-2002	AR 024640 A1 AU 5761800 A CA 2377714 A1 EP 1200528 A2 JP 2003504227 A JP 2011105003 A MX PA01013196 A US 6849328 B1 US 2002176988 A1 WO 0102496 A2	16-10-2002 22-01-2001 11-01-2001 02-05-2002 04-02-2003 02-06-2011 04-06-2002 01-02-2005 28-11-2002 11-01-2001
US 2005181219 A1	18-08-2005	AU 2003252608 A1 EP 1380553 A1 EP 1521726 A1 US 2005181219 A1 WO 2004007387 A1	02-02-2004 14-01-2004 13-04-2005 18-08-2005 22-01-2004
FR 2879188 A1	16-06-2006	FR 2879188 A1 WO 2006064161 A1	16-06-2006 22-06-2006
US 2009258187 A1	15-10-2009	CN 102123962 A DE 112009000876 T5 JP 2011516392 A KR 20100130642 A TW 201002641 A US 2009258187 A1 WO 2009126255 A1	13-07-2011 28-07-2011 26-05-2011 13-12-2010 16-01-2010 15-10-2009 15-10-2009
US 2007231553 A1	04-10-2007	CA 2646376 A1 CN 101448755 A EP 2004562 A1 JP 2009531178 A KR 20080106473 A US 2007231553 A1 WO 2007112229 A1	04-10-2007 03-06-2009 24-12-2008 03-09-2009 05-12-2008 04-10-2007 04-10-2007

PATENTE**SUSTRATO QUE TIENE UN RECUBRIMIENTO FUNCIONAL Y UNA CAPA
PROTECTORA TEMPORAL**

5

Depositada por: SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE

RESUMEN

10 La invención se refiere un sustrato que comprende dos caras principales que
definen dos superficies principales, separadas por bordes; dicho sustrato tiene un
recubrimiento funcional depositado sobre -al menos- una porción de una superficie
principal y una capa protectora temporal depositada sobre -al menos- una porción del
15 recubrimiento funcional. La capa protectora temporal, curada por secado, por irradiación
UV o por un haz de electrones, tiene un espesor de -al menos- 1 micrómetro y no es
hidrosoluble. Esta capa protectora temporal se obtiene a partir de una composición líquida
que comprende compuestos de (met)acrilato seleccionados entre monómeros,
oligómeros, prepolímeros o polímeros que comprenden -al menos- una función
(met)acrilato.

20