

LÁMINA DE VIDRIO RECUBIERTA CON UNA PILA DE CAPAS FINAS Y CON UNA CAPA DE ESMALTE

La invención se relaciona con el campo de los materiales que comprenden una lámina de vidrio recubierta con una pila de capas finas. Los materiales previamente mencionados están diseñados para formar un vidrio de edificio o en partes de los electrodomésticos para el hogar, como puede ser las puertas del horno, o para incorporarse a estos.

Las pilas de capas finas brindan varias propiedades a los materiales, por ejemplo, propiedades ópticas (capas reflectantes, o, en su defecto, antireflectantes), propiedades energéticas (capas de control solar y/o de baja emisividad) o propiedades de conducción eléctrica (usadas por ejemplo para los vidrios calentados).

Las láminas de vidrio a veces son recubiertas, en al menos parte de su superficie, con una capa de esmalte. Un esmalte se define como un material mineral formado a partir de una composición que comprende al menos un pigmento y al menos una frita de vidrio. Una frita de vidrio consiste en partículas finas de un vidrio de bajo punto de fundición que, bajo el efecto de un tratamiento de calentamiento con fuego, se suaviza y se adhiere a la lámina de vidrio. Es en este momento que se forma una capa mineral, generalmente opaca, con una alta resistencia química y mecánica, y se adhiere perfectamente al vidrio y al mismo tiempo mantiene las partículas del pigmento. Las capas de esmalte pueden tener una función decorativa o estética, pero también pueden tener una función protectora.

Las capas de esmalte pueden, por ejemplo, depositarse en la periferia de las láminas de vidrio utilizadas en las puertas de los hornos para camuflar ciertas áreas del horno. Las pilas de baja emisividad a veces se ubican debajo de la capa de esmalte para reducir el intercambio calórico con el exterior del horno. En la industria de la construcción de edificios, los vidrios denominados "vidrios de fachada" se utilizan para construir fachadas, en las que la lámina de vidrio completa se cubre con una capa de esmalte con color y decorativa. Las pilas de control solar a veces se ubican por debajo de la capa de esmalte para limitar el calentamiento del edificio gracias a la radiación solar. Las capas de esmalte también se pueden utilizar para crear un diseño en particular, al depositar el esmalte en cualquier patrón, por ejemplo, en la fachada, en la pared de división, en aplicaciones para la pared de la ducha, etcétera.

Los inventores han podido demostrar que, en el caso del uso de esmaltes que contienen zinc y menos de 5% en peso de óxido de bismuto depositado sobre pilas de capas finas, la apariencia visual del esmalte dependía fuertemente de la temperatura del tratamiento con fuego. De forma general, ya sea en el caso de poner esmalte en un vidrio sin recubrimiento o en un vidrio recubierto con una pila de capas finas, existe una temperatura mínima del tratamiento de fuego necesaria para lograr un buen tratamiento con fuego del esmalte y una buena apariencia visual reflectante. Para el vidrio sin recubrimiento, el rango de temperaturas posibles para el tratamiento con fuego es amplio, en el sentido que un aumento de la temperatura del tratamiento en 50 o 100°C por encima de esta temperatura mínima de tratamiento de fuego no cambia de forma sustancial la apariencia reflectante del esmalte. Por el contrario, en el caso de un vidrio recubierto con una pila de capas finas, a veces un aumento mínimo en la temperatura del tratamiento con fuego relacionado con la temperatura mínima del tratamiento puede tener como resultado un cambio en la apariencia reflectante. El rango de temperaturas del tratamiento posible, denominado ΔT , en consecuencia, se ve reducido. Por ejemplo, se ha observado que para una pila en la que la primera capa (o una de las últimas capas) tenía como base nitrato de silicio, el rango ΔT podría ser tan bajo como 5 o 10°C.

Los rangos ΔT bajos son perjudiciales desde el punto de vista de la producción industrial ya que para obtener productos de color homogéneo se requiere el uso de equipamiento de tratamiento con fuego que pueda calentar la lámina de vidrio en una manera muy homogénea. Incluso en el caso de equipamiento de alto rendimiento, los bordes de la lámina de vidrio experimentan muy seguidamente temperaturas ligeramente mayores que el centro, lo que puede dar como resultado una heterogeneidad de color. Finalmente, en el caso de pilas de capas con baja emisividad, las áreas libres de esmalte esencialmente se calientan mediante convección, mientras que las áreas cubiertas con esmalte se calientan mediante convección y radiación. Las áreas cercanas a las áreas libres de esmalte consecuentemente experimentan temperaturas menores que las otras. Por lo tanto, resulta muy difícil en el caso de los rangos ΔT bajos obtener láminas de vidrio de forma industrial que sean perfectamente homogéneas en términos de apariencia visual.

El objetivo de la invención es el de resolver estos problemas al ofrecer pilas para las que el rango ΔT sea alto, con lo que se reducen los costos de producción industrial.

Para lograr este propósito, la invención tiene como objeto un material que comprende una lámina de vidrio recubierta en al menos parte de sus caras con una pila de capas finas; dicha capa se recubre en al menos parte de su superficie con una capa de esmalte que comprende zinc y menos de 5% en peso de óxido de bismuto; dicha capa además comprende, en contacto con la capa de esmalte, una capa, denominada capa de contacto, que tiene como base un óxido, y el grosor físico de dicha capa de contacto es de al menos 5 nm.

La invención además tiene como objeto un proceso para fabricar un material de acuerdo con la invención, que comprende el depósito de una pila de capas finas en al menos parte de una cara de una lámina de vidrio; luego, el depósito en al menos parte de la superficie de dicha pila de una capa de esmalte que comprende zinc y menos de 5% en peso de óxido de bismuto.

El material de acuerdo con la invención tiene, en una manera superpuesta, una pila de capas finas, y una capa de esmalte luego; esta última no está en contacto con la lámina de vidrio. La presencia de una capa de contacto aumenta el rango ΔT y por lo tanto, la homogeneidad visual del material.

La lámina de vidrio es preferentemente plana, en particular si el material está diseñado para vidrios para la construcción o para puertas de hornos, pero también puede estar doblado. En este último caso, la lámina de vidrio generalmente es plana si la pila de capas finas y luego la capa de esmalte se depositan, y luego se pueden calentar. El vidrio, en forma general, consiste en vidrio de silicato a base de cal y sosa, pero otros vidrios, como pueden ser los borosilicatos o aluminosilicatos, se pueden utilizar también. La lámina de vidrio, de forma preferencial, se obtiene mediante flotación, es decir, un proceso en el que el vidrio fundido se vierte sobre una tina de estaño fundido. La lámina de vidrio puede reforzarse mecánicamente, en particular, se puede reforzar o volver más rígida térmicamente. Para lograr este objetivo, la lámina de vidrio se calienta a una temperatura de alrededor de 600°C o más; un tratamiento que puede, si se desea, dar como resultado un vidrio doblado, y luego se puede enfriar rápidamente para crear depresiones comprensivas sobre su superficie. El tratamiento con fuego del esmalte, de forma preferencial, tiene lugar durante este tratamiento calórico. La lámina de vidrio puede ser limpia o tener un tinte, por ejemplo, de color verde, azul, gris, o bronce. La lámina de vidrio, de forma preferencial, tiene un grosor que está comprendido en el rango de 0,7 a 19 mm, en particular de 1 a 10 mm, particularmente de 2 a 6 mm, e incluso de 2 a 4 mm.

La lámina de vidrio, de forma preferencial, se recubre con una pila de capas finas en al menos 70%, en particular 80%, o incluso la superficie total de la primera cara. En función de las aplicaciones, la pila puede recubrirse con la capa de esmalte en al menos 80%, o incluso 90% de su superficie (en el caso del vidrio de fachada), o en al menos 40%, en particular 30% e incluso 20%, o incluso 15% de su superficie, de forma general en la periferia de la lámina de vidrio (en el caso de las puertas del horno, o en vidrios que incorporan una Marie-Louise). En el caso de los patrones esmaltados diseñados para otorgar cierto diseño, esta cifra generalmente se ve comprendida entre 5 y 80%.

En el presente texto, el término “contacto” se refiere al contacto físico. La expresión “en función de”, de forma preferencial, se refiere al hecho de que la capa en cuestión comprende al menos 50% en peso del material en cuestión, en particular 60%, o incluso 70% e incluso 80% o 90%. La capa incluso puede consistir esencialmente o consistir lisa y llanamente en este material. “Consistir esencialmente” se debe entender como que la capa pueda contener impurezas sin influir sobre sus propiedades. Los términos “óxido” o “nitruro” no necesariamente se refieran a que los óxidos o nitruros sean estequiométricos. Ciertamente, pueden ser sub-estequiométricos, sobre-estequiométricos, o estequiométricos.

Preferentemente, la capa de contacto comprende un óxido de al menos un elemento seleccionado de los siguientes: aluminio, silicio, titanio, zinc, zirconio, estaño. La capa de contacto puede comprender un óxido de al menos dos o tres de los previos elementos, por ejemplo, un óxido de zinc y estaño, o un óxido de silicio y aluminio.

La capa de contacto es, de manera beneficiosa, una capa con base de óxido de silicio, más particularmente, una capa que consiste esencialmente en un óxido de silicio. Cuando la capa de óxido de silicio se deposita al pulverizarla, generalmente contiene aluminio, ya que la

práctica común dicta que se deben dosificar los objetivos de silicio con aluminio para acelerar las tasas de depósito.

La capa de contacto preferentemente se obtiene con la pulverización o en un proceso sol-gel. Se incluyen más detalles sobre estos procesos más adelante en el presente documento.

5 La capa de contacto preferentemente tiene un grosor físico de al menos 10 nm, en particular 20 nm, 30 nm, 40 nm, o incluso 50 nm e incluso 80 o 100 nm, o 150 o 200 nm. Este grosor preferentemente es de al menos 2 μm , en particular 1 μm , o incluso 500 nm e incluso 100 nm. El aumento del grosor de la capa de contacto es favorable para la obtención de rangos ΔT altos.

10 La pila preferentemente comprende al menos una capa con base de nitruro.

Esta capa con base de nitruro preferentemente comprende un nitruro de al menos un elemento seleccionado de: aluminio, silicio, zirconio, titanio. Puede comprender un nitruro de al menos dos o tres de estos elementos, por ejemplo, un nitruro de silicio y zirconio, o un nitruro de silicio y aluminio. Preferentemente, la capa con base de nitruro es una capa con base de nitruro de silicio, más particularmente, una capa que consiste esencialmente en un nitruro de silicio. Cuando la capa de nitruro de silicio se deposita al pulverizarla, generalmente contiene aluminio, y la práctica común consiste en dosificar los objetivos de silicio con aluminio para acelerar las tasas de depósito.

20 La capa con base de nitruro preferentemente tiene un grosor físico comprendido en el rango de 2 a 100 nm, en particular de 5 a 80 nm, o incluso de 20 a 50 nm.

Las capas con base de nitruro generalmente se utilizan en varias pilas de capas finas porque tienen varias propiedades de bloqueo beneficiosas, en el sentido de que evitan la oxidación de otras capas presentes en la pila, en particular las capas funcionales que se describirán más adelante. No obstante, los inventores pudieron demostrar que la presencia de estas capas, en particular cerca de la capa de esmalte, era perjudicial para la obtención de rangos ΔT altos. La invención, por lo tanto, es particularmente útil para las pilas que contienen este tipo de capas.

Preferentemente, al menos una capa con base de nitruro está en contacto con la capa de contacto, o a una distancia menor de 5 nm de la capa de contacto. Las ventajas de la invención son más evidentes para estas pilas.

La pila preferentemente comprende al menos una capa funcional, en particular una capa eléctricamente conductiva, de control solar, o de baja emisividad. La capa funcional preferentemente está comprendida entre dos capas finas dieléctricas, al menos una de las cuales es una capa con base de nitruro. Otras posibles capas dieléctricas son, por ejemplo, capas de óxido u oxinitruro.

Al menos una capa funcional, de forma beneficiosa, se selecciona de:

- Capas metálicas, en particular de plata o niobio,
- Capas de un óxido conductivo transparente, en particular seleccionado de óxido de indio-estaño, óxidos de estaño dosificados (por ejemplo, con flúor o antimonio) y óxidos de zinc dosificados (por ejemplo, con aluminio o galio), y
- Capas con base de nitruro de niobio.

Estas capas son particularmente valiosas por su baja emisividad o su capacidad de filtrar la radiación solar, lo que le da al vidrio propiedades de aislamiento térmico excelentes. En el clima cálido, el vidrio de baja emisividad refleja parte de la radiación solar hacia el exterior y por lo tanto limita el calentamiento del interior de los hogares y, si procede, reduce los costos de aire acondicionado. Por el contrario, en el clima frío, estos vidrios retienen el calor dentro del hogar y por lo tanto reducen la necesidad de energía para calentarlo. En el caso de las puertas de los hornos, las capas de baja emisividad reducen las emisiones de calor por fuera del horno, y por lo tanto aumenta la eficiencia de este último y al mismo tiempo limita el riesgo de quemaduras para los usuarios.

De acuerdo con una realización de la invención, la pila de capas finas preferentemente comprende al menos una capa de óxido de indio-estaño. Su grosor físico preferentemente se ve

comprendido entre 30 y 200 nm, en particular entre 40 y 150 nm. Esta capa está comprendida de forma beneficiosa entre dos capas con base de nitruro, en particular, nitruro de silicio. La capa de contacto preferentemente tiene base de óxido de silicio.

5 De acuerdo con otra realización de la invención, la pila de capas finas comprende al menos una capa de plata, en particular una, dos, o tres capas de plata. El grosor físico total de plata se ve comprendido preferentemente entre 3 y 30 nm, en particular, entre 5 y 20 nm. Por lo tanto, cada capa de plata preferentemente está rodeada de capas dieléctricas, algunas de las cuales tienen base de nitruro, en particular, nitruro de silicio.

10 De acuerdo con otra realización de la invención, la pila de capas finas comprende una capa de niobio o de nitruro de niobio. La capa funcional preferentemente está rodeada de capas dieléctricas, algunas de las cuales tienen base de nitruro, en particular, nitruro de silicio.

15 De forma alternativa, la pila puede no comprender una capa funcional. Por lo tanto, la pila puede, por ejemplo, comprender una sucesión de capas finas, ninguna de las cuales, individualmente, ofrece una función en particular, pero que juntas producen efectos ópticos, en particular, a través de varias interfaces. Por ejemplo, pueden ser pilas antireflectantes o, por el contrario, pilas reflectantes.

20 Al menos parte de la pila de capas finas puede depositarse mediante varias técnicas conocidas, por ejemplo, mediante la deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés), o mediante la pulverización, en particular asistida por un campo magnético (proceso de magnetron).

25 De acuerdo con una realización, la pila entera de capas finas (inclusive la capa de contacto) se deposita mediante pulverización, en particular, asistida por un campo magnético. En este proceso, se crea plasma en un vacío alto en la cercanía de un objetivo que comprende los elementos químicos a depositar. Las especies activas de plasma, al bombardear el objetivo, arrancan dichos elementos, que se depositan en la lámina de vidrio para formar la capa fina deseada. Este proceso se denomina "reactivo" cuando la capa consiste en un material que resulta de una reacción química entre los elementos del objetivo y el gas contenido en el plasma. El principal beneficio de este proceso yace en la posibilidad de depositar sobre la misma línea una pila muy compleja de capas al pasar sucesivamente la lámina de vidrio por diferentes objetivos, generalmente en un mismo dispositivo.

35 De acuerdo con otra realización, la pila entera de capas finas, sin contar la capa de contacto, se deposita mediante pulverización, en particular, asistida por un campo magnético. En este caso, la capa de contacto preferentemente se deposita mediante el proceso sol-gel. En este proceso, una solución que contiene precursores de la capa a producir se deposita sobre la lámina de vidrio con varios medios, como puede ser la pulverización, cortina, recubrimiento laminar, rodillos, serigrafía, etcétera. La solución preferentemente contiene precursores organometálicos de la capa a producir, por ejemplo, tetraetil ortosilicato (TEOS). Posteriormente, la capa se seca y se temple para densificarla. Este proceso permite la obtención de capas de contacto más gruesas que las del proceso de pulverización. El grosor físico de la capa de contacto, por lo tanto, puede ser de al menos 100 nm, en particular, 200 nm e incluso 500 nm, o incluso 1 μ m y más.

40 La capa de esmalte preferentemente se forma a partir de una composición que comprende al menos un pigmento y al menos una frit de vidrio de borosilicato de zinc. La capa de esmalte preferentemente no comprende óxido de plomo. El contenido de peso de óxido de bismuto en la capa de esmalte es beneficiosamente de 4% como mucho, en particular 3%, o incluso 2%, e incluso 1%. Preferentemente, el contenido es cero.

45 La composición de esmalte generalmente además comprende un medio orgánico, diseñado para facilitar la aplicación de la composición al sustrato y su adhesión temporaria a este último, y que se remueve cuando el esmalte se trata con fuego. El medio generalmente comprende disolventes, diluyentes, aceites y/o resinas. En el presente texto, el término "composición de esmalte" se utiliza para describir la composición líquida utilizada para depositar una capa de esmalte húmeda sobre la lámina de vidrio. El término "capa de esmalte" se utiliza para describir la capa final, luego del tratamiento de fuego, mientras que el término "capa de esmalte húmeda" se utiliza para describir la capa de esmalte antes del tratamiento con fuego.

55 La capa de esmalte preferentemente se aplica mediante la serigrafía. Para lograr este objetivo, una pantalla de serigrafía, que comprende mallas, algunas de las cuales están cerradas,

se ubica sobre la lámina de vidrio y luego la composición de esmalte se deposita sobre la pantalla, y luego una cuchilla dosificadora se aplica para forzar la composición de esmalte a través de la pantalla en las áreas donde las mallas de la pantalla no estén cerradas, para formar una capa de esmalte húmeda.

- 5 La deposición de la capa de esmalte comprende un paso de tratamiento de fuego, preferentemente a una temperatura de al menos 600 e incluso 650°C, y como mucho 700°C, preferentemente, durante un tratamiento de dobladura y/o templado de la lámina de vidrio.

10 Los pigmentos preferentemente comprenden uno o más óxidos seleccionados de: cromo, cobre, hierro, manganeso, cobalto, óxidos de níquel. Pueden ser, por ejemplo, cromatos de cobre y/o hierro.

Preferentemente la capa de esmalte es opaca, negra, o gris en cuanto a color. No obstante, cualquier otro color es posible: blanco, rojo, azul, verde, amarillo, etcétera. La capa de esmalte puede cubrir la superficie completa de la lámina de vidrio, o puede ubicarse sobre la periferia de la lámina de vidrio.

- 15 La invención también tiene como objeto un vidrio, en particular un vidrio de fachada, o una puerta de un electrodoméstico eléctrico para el hogar que comprende al menos un material como se describió previamente.

20 El vidrio preferentemente es un vidrio de edificio. En particular, puede ser un vidrio de fachada, parte de una fachada, una partición, una pared de ducha, que comprende una pila de capas finas que ofrecen propiedades de baja emisividad y/o control solar o efectos ópticos especiales. El esmalte puede cubrir el vidrio entero (en el caso del vidrio de fachada) o solamente parte de este, ya sea para ocultar y/o proteger los elementos ubicados detrás del vidrio, o para crear un diseño.

25 El material de acuerdo con la invención puede laminarse con otra lámina de vidrio mediante una capa intermedia de laminado, en particular de butiral de polivinilo (PVB, por sus siglas en inglés). Posteriormente, la pila de capas finas preferentemente está ubicada en el lado de la capa intermedia. En este caso, el uso de una capa de contacto con base de silica es particularmente beneficioso porque la silica tiene el mismo índice refractivo que el PVB, y por lo tanto, no tiene impacto sobre la óptica del material final.

- 30 La puerta del electrodoméstico preferentemente es la puerta de un horno o una puerta de refrigerador (frío positivo o negativo).

35 La puerta de horno preferentemente posee al menos un vidrio externo, cercano al usuario, y un vidrio interno, cercano al interior del horno. En este caso, el material de acuerdo con la invención puede ser un vidrio interno, en particular, recubierto con una pila de baja emisividad, una capa externa, en particular recubierta con una pila que brinda efectos ópticos, por ejemplo, una pila reflectante.

La puerta del refrigerador en particular puede ser un vidrio solo o varios vidrios, en particular, un vidrio doble. El material de acuerdo con la invención, integrado en esta puerta, preferentemente se recubre con una pila de baja emisividad.

- 40 Los siguientes ejemplos de realizaciones ilustran la invención en una manera no limitante.

Ejemplo comparativo 1

45 En este ejemplo comparativo, una lámina de vidrio sódico-cálcico limpia se recubrió mediante serigrafía con una capa de esmalte negro. El esmalte, con base de borosilicato de zinc, comprende (en peso) 8% B₂O₃, 32% SiO₂, 17% ZnO, 4% TiO₂, 2% Al₂O₃, 22% Cr₂O₃ y 12% CuO. La composición del esmalte es libre de óxido de bismuto.

50 El rango ΔT se evaluó posteriormente de la siguiente manera: una muestra se ubicó en un horno de gradiente para tratar con fuego el esmalte a diferentes temperaturas en función del área de la muestra. Una medida de brillo L^* en reflexión no-especular como una función del área se utilizó para evaluar la amplitud del rango ΔT .

El rango ΔT es mayor que 50°C. Se obtuvo un valor L^* de menos de 5 (característica de un color negro).

Ejemplo comparativo 2

- 5 El ejemplo comparativo 2 difiere del previo en que la lámina de vidrio sódico-cálcico limpia primero se recubrió mediante la pulverización con magnetrón con una pila de baja emisividad de capas finas que consiste, a partir del vidrio, en las siguientes capas: SiNx (40 nm) / NiCr (1 nm) / Ag (7 nm) / NiCr (0,5 nm) / SiNx (40 nm) / TiZrOx (3 nm).

La capa de esmalte posteriormente se depositó en contacto con esta capa de capas finas.

- 10 En este caso, el rango ΔT fue solamente de 5°C. Los valores L^* de 7 se obtuvieron, que es característica de un negro más superficial que en el caso del ejemplo comparativo 1.

Ejemplo 1

- 15 El ejemplo 1 difiere del ejemplo comparativo 2 en que la capa de contacto de silica depositada con el proceso sol-gel se depositó sobre la pila de capas finas. La capa de contacto se depositó mediante serigrafía y su grosor fue de 100 nm.

El rango ΔT fue de al menos 15°C. Los valores L^* de 5 se obtuvieron.

Ejemplo 2

- 20 A diferencia del ejemplo 1, la capa de contacto de silica se depositó mediante pulverización con magnetrón de un objetivo de silicio dosificado con aluminio en un plasma reactivo que contenía argón y oxígeno. El grosor de la capa de contacto fue de 30 nm.

El rango ΔT fue de al menos 20°C. Los valores L^* de 5 se obtuvieron.

Se obtuvieron resultados similares con grosor de la capa de contacto de 50 y 70 nm.

25

Ejemplo 3

En este ejemplo, la lámina de vidrio sódico-cálcico limpia se recubrió en primer lugar mediante pulverización con magnetrón con una pila de control solar de capas finas que consistían, a partir del vidrio, en las siguientes capas: SiNx (10 nm) / Nb (30 nm) / SiNx (30 nm).

- 30 La capa de contacto de silica se depositó mediante la pulverización con magnetrón de un objetivo de silicio dosificado con aluminio en un plasma reactivo que contenía argón y oxígeno. El grosor de la capa de contacto fue, de acuerdo con las pruebas, de 10 o 30 nm.

El rango ΔT fue de al menos 20°C en todos los casos. Los valores L^* de 5 se obtuvieron.

- 35 El uso de una capa de contacto, por lo tanto, permitió el aumento del rango de temperaturas de tratamiento con fuego utilizables y además permitió obtener colores negros más oscuros.