



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 311 652**

51 Int. Cl.:  
**C03C 17/25** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03004106 .5**

96 Fecha de presentación : **26.02.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1342702**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.09.2003**

54 Título: **Artículo de vidrio con revestimiento poroso.**

30 Prioridad: **06.03.2002 DE 102 09 949**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.02.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.02.2009**

73 Titular/es: **Schott AG.**  
**Hattenbergstrasse 10**  
**55122 Mainz, DE**

72 Inventor/es: **Krzyzak, Marta;**  
**Helsch, Gundula;**  
**Heide, Gerhard y**  
**Frischat, Günther Heinz**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 311 652 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

# ES 2 311 652 T3

## DESCRIPCIÓN

Artículo de vidrio con revestimiento poroso.

La presente invención se refiere a un artículo de vidrio con revestimiento poroso y un proceso para su producción.

EP 0 897 898 A2 describe un proceso para la deposición de capas ópticas sobre planchas de vidrio plano a partir de vidrio cal-sosa por medio de una salmuera o mezcla de salmueras.

En US-A-2601123 se describe un proceso para la producción de capas porosas de  $\text{SiO}_2$  sobre vidrio. Este proceso de revestimiento sol-gel con empleo de una salmuera con partículas fuertemente dispersadas de  $\text{SiO}_2$  con un procedimiento de inmersión sencillo hace posible la aplicación de capas porosas de  $\text{SiO}_2$  sobre vidrios cal-sosa.

DE 199 18 811 A1 describe un proceso por el cual un vidrio de seguridad templado convencional, es decir un vidrio cal-sosa, se provee de una capa porosa antirreflectante de  $\text{SiO}_2$ .

Asimismo, DE 196 42 419 A1 y DE 100 18 697 A1 describen procesos para la producción de revestimientos porosos.

La composición típica de un vidrio cal-sosa es (en % en peso expresado en óxidos) 72  $\text{SiO}_2$ , 14  $\text{Na}_2\text{O}$  (+ $\text{K}_2\text{O}$ ), 9  $\text{CaO}$ , 3-4  $\text{MgO}$ , 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

DE 1 941 191 describe un proceso para la producción de materiales de componentes múltiples inorgánicos transparentes, vítreos, cristalinos o vítreo-cristalinos, preferiblemente en capas delgadas. En este caso se protegen con las capas sobre todo vidrios sensibles, por ejemplo susceptibles de ataque por el agua.

En K. Cathro, T. Constable y T. Solaga, Solar Energy 32[5] (1984), 573 se describe que las capas porosas de  $\text{SiO}_2$  se adhieren sólo débilmente al vidrio de borosilicato. Se propone una modificación del proceso especialmente para la utilización en vidrio Pyrex®, siendo necesario un paso de postratamiento por inmersión del vidrio en una solución de  $\text{NaHCO}_3$ . Por ello, el proceso de producción es largo y caro. Adicionalmente, se produce un efecto de envejecimiento acusado por formación de partículas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sobre la superficie del revestimiento, lo que conduce a una disminución de la transmisión, como ha sido descrito por Helsch, Journal of Non-Crystalline Solids 265 (2000) 193-197.

La débil adherencia de las capas porosas de  $\text{SiO}_2$  es también un problema en el caso de otros vidrios químicamente estables, particularmente en el caso de vidrios pobres en álcali o exentos de álcali, por ejemplo en el caso de la sílice fundida.

El objeto de la presente invención radica en poner a disposición un artículo de vidrio revestido antirreflectante pobre en álcali o exento de álcali con adherencia y resistencia al frotamiento incrementadas de la capa al vidrio.

El objeto de la presente invención se ha resuelto por un artículo de vidrio exento de álcali o pobre en álcali, preferiblemente un artículo de vidrio de borosilicato, que contiene al menos en una de sus caras una capa porosa que contiene fósforo además de  $\text{SiO}_2$ . Esta capa antirreflexión es adherente y resistente al frotamiento sobre este artículo.

Bajo exento de álcali o pobre en álcali se entienden en este caso vidrios que no contienen óxido alcalino alguno o contienen menos de 12% en peso de óxido alcalino.

Una medida de la adherencia y resistencia al frotamiento de la capa es el test de abrasión según DIN 58196-5. Una capa sobre un artículo, que cumple en este test el criterio 2 (pérdida nula, apreciables únicamente trazas de abrasión) o mejor, es muy resistente a la abrasión y por tanto también muy adherente y muy resistente al frotamiento.

En una realización preferida de la invención, el fósforo de la capa se encuentra como compuesto de óxido de fósforo. Con el compuesto de óxido de fósforo se alcanzan resultados satisfactorios en cuanto a la resistencia a la abrasión.

Una realización preferida de la invención es un artículo de vidrio que tiene un contenido de óxido de boro en el vidrio de 1% en peso a 20% en peso, preferiblemente de al menos 3% en peso, y de modo muy particularmente preferido al menos 7% en peso.

En una realización particularmente preferida, el artículo de vidrio correspondiente a la invención contiene (en % en peso expresado en óxidos) 70-85  $\text{SiO}_2$ , 7-15  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 2-12, de modo particularmente preferido 2-10  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ , 1-8, de modo particularmente preferido 1-7  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0-11 RO, donde RO representa uno o más componentes del grupo  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ .

Una realización preferida de la invención es un artículo de vidrio, que tiene un contenido de óxido alcalino de 0-5% en peso, de modo particularmente preferido de 0-1% en peso.

## ES 2 311 652 T3

En una realización particularmente preferida, el artículo de vidrio correspondiente a la invención contiene (en % en peso expresado en óxidos) 40-60 SiO<sub>2</sub>, 7-15 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8-20 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-30 RO, donde RO representa uno o más componentes del grupo MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO.

5 Una realización preferida de la invención es un artículo de vidrio, que tiene un contenido de óxido de silicio de al menos 95% en peso.

Una realización particularmente preferida de la invención es un artículo de vidrio, que tiene un contenido de óxido de silicio de al menos 99% en peso.

10

En una invención (sic) muy particularmente preferida, el artículo de vidrio se compone de sílice fundida.

Una realización preferida de la invención es un artículo de vidrio revestido, en el cual el diámetro de poro de la capa es de 2 nm a 50 nm. En este intervalo para el diámetro de poro se obtienen resultados satisfactorios en lo que respecta a la disminución de la reflexión.

15

Una realización preferida de la invención es un artículo de vidrio revestido, en el cual la porosidad es de 10% a 60% del volumen total de la capa. En este intervalo de porosidad, se obtienen resultados satisfactorios en lo que respecta a la disminución de la reflexión.

20

Una realización preferida de la invención es un artículo de vidrio revestido, en el cual la relación en peso de SiO<sub>2</sub> a P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en la capa es de 10:1 a 1:1. Con esta relación se obtienen resultados satisfactorios en lo que respecta a la resistencia a la abrasión.

25

Una realización particularmente preferida de la invención es un artículo de vidrio revestido, en el cual la relación en peso de SiO<sub>2</sub> a P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en la capa es de 3:1 a 1,2:1. Con esta relación se obtienen resultados particularmente satisfactorios en lo que respecta a la resistencia a la abrasión.

30

Una realización preferida de la invención es un artículo de vidrio revestido, en el cual el espesor de la capa es de 50 nm a 500 nm. Con el espesor de capa comprendido en este intervalo se obtienen resultados satisfactorios en lo que respecta a la disminución de la reflexión.

35

Una realización particularmente preferida de la invención es un artículo de vidrio revestido, en el cual el espesor de la capa es de 80 nm a 160 nm. Con el espesor de capa comprendido en este intervalo, se obtienen resultados muy satisfactorios en lo que respecta a la disminución de la reflexión.

La capa porosa del artículo de vidrio correspondiente a la invención puede obtenerse por ejemplo por aplicación de una solución. La solución puede aplicarse por ejemplo por pulverización, centrifugación o inmersión.

40

De acuerdo con la invención se prevé particularmente un proceso para la producción de un artículo de vidrio, donde

a) un cuerpo de vidrio se sumerge en una solución volátil que contiene H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y SiO<sub>2</sub>,

b) el cuerpo de vidrio se retira de la solución y

45

c) el cuerpo de vidrio se atempera a una temperatura inferior al parámetro T<sub>g</sub> del vidrio.

Con el proceso correspondiente a la invención se producen artículos revestidos, cuyas capas exhiben alta adherencia, alta resistencia al frotamiento y alta disminución de la reflexión. Por el proceso correspondiente a la invención puede hacerse el revestimiento ventajosamente resistente a la abrasión en una sola etapa. Después de la inmersión, el artículo de vidrio ya no tiene que sumergirse más en una solución de NaHCO<sub>3</sub>, lo que según los procesos conocidos hasta ahora es necesario para la producción de capas porosas sobre vidrio de borosilicato. Esto significa una gran ventaja económica para el proceso. El proceso se realiza más rápidamente, dado que los tiempos de proceso son más cortos. Se ahorran partes de la instalación. Se reduce el empleo de materias primas. La evacuación de una solución de NaHCO<sub>3</sub> gastada no se plantea de acuerdo con la invención.

55

El proceso correspondiente a la invención es extraordinariamente adecuado para todos los vidrios exentos de álcali hasta pobres en álcali mencionados anteriormente.

60

El artículo de vidrio puede limpiarse antes de la inmersión en uno o varios pasos de limpieza. Como agentes de limpieza pueden emplearse p.ej. agua, alcoholes de cadena corta o cetonas.

Según una realización preferida, de acuerdo con el paso de proceso (b) el artículo de vidrio se retira de la solución con una velocidad de 0,1 mm/s hasta 100 mm/s, preferiblemente con una velocidad de 1 mm/s a 20 mm/s. Velocidades mayores son posibles por reducción de la viscosidad. La viscosidad reducida se consigue p.ej. por disminución del contenido de SiO<sub>2</sub> y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o por variación del disolvente.

65

## ES 2 311 652 T3

La solución, que es apropiada para el empleo en los diferentes procesos de producción mencionados y para el revestimiento de los diferentes artículos de vidrio exentos de álcali hasta pobres en álcali mencionados contiene sol de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y uno o más ácidos adicionales, que ajustan el valor de pH de la solución a 1 hasta 2, así como un disolvente. Preferiblemente, la solución contiene los ácidos  $\text{HCl}$  o  $\text{HNO}_3$ . Preferiblemente, la solución contiene como

5 disolvente uno o más alcoholes de cadena corta.

En una realización preferida de la solución, la solución contiene para la producción de una capa porosa que comprende  $\text{SiO}_2$  y fósforo 0,1 a 2% en peso de  $\text{HCl}$  o 0,1 a 2% en peso de  $\text{HNO}_3$ , 0,1 a 6% en peso de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 0,5 a 15% en peso de sol de  $\text{SiO}_2$  y al menos un alcohol de cadena corta. Con esta solución se obtienen capas porosas, que son

10 resistentes a la abrasión y producen un aumento de la transmisión del vidrio.

Se prefiere particularmente una solución para la producción de una capa porosa que contiene  $\text{SiO}_2$  y fósforo con 0,1 a 2% en peso de  $\text{HCl}$  o 0,1 a 2% en peso de  $\text{HNO}_3$ , 0,1 a 3,5% en peso de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 0,5 a 7% en peso de sol de  $\text{SiO}_2$  y al menos un alcohol de cadena corta. Con esta solución se obtienen capas porosas, que son particularmente resistentes

15 a la abrasión y producen un aumento de la transmisión del vidrio.

De modo muy particularmente preferido, el o los alcoholes de cadena corta que sirven como disolvente en la solución para la producción de una capa porosa que contiene  $\text{SiO}_2$  y fósforo tienen la fórmula general  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$  con  $n = 1, 2, 3, 4, 5$ . Con esta solución se obtienen capas porosas, que son muy particularmente resistentes a la abrasión y producen un aumento de la transmisión del vidrio.

20 De acuerdo con la invención, se contempla el empleo de un artículo de vidrio, preferiblemente de un artículo de vidrio de borosilicato, como tubo de vidrio, varilla de vidrio o luna de vidrio para la producción de un dispositivo en aplicaciones de energía solar. Los vidrios revestidos de acuerdo con la invención son particularmente apropiados para utilización en aplicaciones de energía solar, particularmente en el calentamiento de aguas de uso industrial, obtención de calor de procesos y en la técnica de las centrales térmicas de canales parabólicos.

La invención se ilustra adicionalmente con ayuda de ejemplos.

### 30 Ejemplo

#### *Producción de la solución*

Se preparó una solución a partir de 10 g de isopropanol y 0,5 g de  $\text{HNO}_3$  1 M, y se agitó 12 min. Se añadieron

#### 40 *Revestimiento*

Un tubo de vidrio (DURAN®, Schott Rohrglas GmbH, composición (en % en peso, expresado en óxidos): 80  $\text{SiO}_2$ , 13  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 2,5  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3,5  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1  $\text{K}_2\text{O}$ ) con un diámetro exterior de 100 mm y un grosor de pared de 2,5 mm se sumergió completamente en la solución, se dejó en la solución durante 10 s y a continuación se retiró con una

#### Ejemplo comparativo

El ejemplo comparativo se realizó como el ejemplo, con la diferencia de que no se añadió a la solución cantidad alguna de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Las capas estaban por tanto exentas de fosfato.

#### *Test de abrasión*

Para el ejemplo se ensayó la resistencia a la abrasión según DIN 58196-5. En este caso se cumplía en cuanto al

55 grado de nitidez H50 el criterio 2, dado que no se desprendía capa alguna.

La prueba de la resistencia a la abrasión según DIN 58196-5 dio para el ejemplo comparativo ya en el caso del grado de nitidez H25 el criterio 5, dado que las capas se desprendieron hasta el sustrato.

60 Para el ejemplo se realizó también el test de la cinta según DIN 58196-6. En este caso para el grado de nitidez K2 se comprobó que no se producía separación alguna de capas.

La comparación de las capas del ejemplo y el ejemplo comparativo muestra la sorprendente e inesperada resistencia a la abrasión y por consiguiente la fuerza de adhesión y resistencia al frotamiento de la capa, que se obtiene por adición de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Por tanto, pueden revestirse ahora por primera vez vidrios pobres en álcali e incluso exentos de álcali con capas porosas que contienen  $\text{SiO}_2$ , que además de su efecto antirreflectante son adherentes y resistentes al frotamiento, es

## ES 2 311 652 T3

decir que en el test de resistencia a la abrasión según DIN 58196-5, grado de nitidez H50, cumplen el criterio 2 o mejor, y que en el test de la cinta según DIN 58196-6, grado de nitidez K2, no acusan desprendimiento de capa alguno.

- 5 Estos revestimientos resisten las exigencias de las aplicaciones indicadas, particularmente las exigencias a las que se ven expuestos en la instalación de los artículos de vidrio por ejemplo en dispositivos de fijación, construcciones de techos, etcétera.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 311 652 T3

## REIVINDICACIONES

5 1. Artículo de vidrio exento de álcali o pobre en álcali, en el cual al menos una de las caras tiene una capa antirreflectante porosa adherente y resistente al frotamiento que contiene  $\text{SiO}_2$  y fósforo y donde el vidrio no contiene óxido alcalino alguno o contiene menos de 12% en peso de óxido alcalino.

10 2. Artículo de vidrio según la reivindicación 1,  
**caracterizado** porque,  
en el test de resistencia a la abrasión según DIN 58196-5, grado de nitidez H-50, la capa cumple el criterio 2 o mejor.

15 3. Artículo de vidrio según la reivindicación 1 ó 2,  
**caracterizado** porque,  
20 el mismo tiene un contenido de óxido de boro de al menos 1% en peso, preferiblemente de al menos 7% en peso.

25 4. Artículo de vidrio según la reivindicación 3,  
**caracterizado** porque,  
el mismo tiene un contenido de óxido de boro de 20% en peso como máximo.

30 5. Artículo de vidrio según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4,  
**caracterizado** porque,  
el mismo contiene los componentes siguientes (en % en peso expresado en óxidos):

35  $\text{SiO}_2$  70-85  
 $\text{B}_2\text{O}_3$  7-15  
40  $\text{Na}_2+\text{K}_2\text{O}+$  2-<12  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  1-8  
RO 0-11

45 6. Artículo de vidrio según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4,  
**caracterizado** porque,  
50 el mismo tiene un contenido de óxido alcalino de 0-1% en peso.

55 7. Artículo de vidrio según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4 ó 6,  
**caracterizado** porque,  
el mismo contiene los componentes siguientes (en % en peso expresado en óxidos):

60  $\text{SiO}_2$  40-60  
 $\text{B}_2\text{O}_3$  7-15  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  8-20  
65 RO 0-30

## ES 2 311 652 T3

8. Artículo de vidrio según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3 ó 6,

**caracterizado** porque,

el mismo tiene un contenido de óxido de silicio de al menos 95% en peso, preferiblemente de al menos 99% en peso.

9. Artículo de vidrio según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8,

**caracterizado** porque,

el fósforo de la capa está presente como compuesto de óxido de fósforo.

10. Artículo de vidrio según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9,

**caracterizado** porque,

la relación en peso de  $\text{SiO}_2$  a  $\text{P}_2\text{O}_5$  en la capa es de 10:1 a 1:1, preferiblemente de 3:1 a 1,2:1.

11. Artículo de vidrio según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10,

**caracterizado** porque,

el espesor de capa es 50 nm a 500 nm, preferiblemente de 80 nm a 160 nm.

12. Artículo de vidrio según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11,

**caracterizado** porque,

el diámetro de poro de la capa es 2 nm a 50 nm.

13. Artículo de vidrio según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12,

**caracterizado** porque,

la porosidad es de 10% a 60% del volumen total de la capa.

14. Proceso para la producción de un artículo de vidrio según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, donde la capa se aplica como sigue:

a) se sumerge un artículo de vidrio en una solución volátil que contiene  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $\text{SiO}_2$ ,

b) el artículo de vidrio se retira de la solución y

c) el artículo de vidrio se atempera a una temperatura inferior al valor  $T_g$  del vidrio.

15. Proceso según la reivindicación 14,

**caracterizado** porque,

de acuerdo con el paso de proceso (b), el artículo de vidrio se retira de la solución con una velocidad de 0,1 mm/s a 100 mm/s, preferiblemente con una velocidad de 1 mm/s a 20 mm/s.

16. Utilización de un artículo de vidrio según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13 como tubo de vidrio, varilla de vidrio o luna de vidrio para la producción de un dispositivo en aplicaciones de energía solar.