



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 286**

51 Int. Cl.:
C03C 17/36 (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01)
C23C 14/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03759983 .4**
96 Fecha de presentación : **13.06.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1517866**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2005**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un acristalamiento dotado de un revestimiento multicapa.**

30 Prioridad: **17.06.2002 EP 02077435**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.06.2011

73 Titular/es: **AGC Glass Europe
chaussée de la Hulpe, 166
1170 Bruxelles, Watermael-Boitsfort, BE**

72 Inventor/es: **Decroupet, Daniel y
Depauw, Jean-Michel**

74 Agente: **Ruo Null, Alessandro**

ES 2 362 286 T3

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

DESCRIPCIÓN

- 5 **[0001]** La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un acristalamiento dotado de un revestimiento multicapa, depositado sobre un sustrato de vidrio mediante pulverización catódica a presión reducida, adecuado para someterse a un tratamiento térmico a temperatura elevada, tal como una operación de curvado, de recocido o de templado térmico, así como a un acristalamiento dotado de un revestimiento multicapa adecuado para someterse a un tratamiento térmico a temperatura elevada.
- 10 **[0002]** Los acristalamientos dotados de un revestimiento multicapa a los que se hace referencia en la presente invención se utilizan para mejorar el aislamiento térmico de las grandes superficies acristaladas y reducir así las pérdidas de energía y los costes de calefacción en época de frío. El revestimiento multicapa es un revestimiento de baja emisividad que reduce la pérdida de calor por radiación infrarroja de gran longitud de onda. Estos acristalamientos también pueden utilizarse como protección solar para reducir el riesgo de sobrecalentamiento excesivo de un espacio cerrado que presenta grandes superficies acristaladas, debido a la insolación y reducir así el esfuerzo de climatización en verano.
- 15 **[0003]** Estos acristalamientos están destinados a equipar tanto edificios como vehículos automóviles. En ocasiones es necesario realizar una operación de refuerzo mecánico del acristalamiento, tal como un templado térmico, para mejorar su resistencia a las tensiones mecánicas. En el campo del automovilismo por ejemplo, a menudo es necesario curvar el acristalamiento, concretamente para realizar la conformación de un parabrisas.
- 20 **[0004]** En los procesos de fabricación y de conformación de los acristalamientos, existen ciertas ventajas en efectuar estas operaciones de templado y de curvado sobre el sustrato ya revestido en lugar de revestir un sustrato ya conformado. No obstante, estas operaciones se realizan a una temperatura relativamente elevada, temperatura a la que el revestimiento tiende a deteriorarse y a perder sus propiedades ópticas y sus propiedades respecto a la radiación infrarroja.
- 25 **[0005]** Se constata que el deterioro del revestimiento multicapa se debe tal vez a una *oxidación* de la capa destinada a reflejar la radiación infrarroja durante el tratamiento térmico. Una solución propuesta con frecuencia para intentar solucionar este problema y obtener un acristalamiento que tenga las características requeridas tras el tratamiento térmico es prever una capa de metal de sacrificio dispuesta juiciosamente en el interior del revestimiento. Este metal de sacrificio se oxida en lugar de la capa destinada a reflejar la radiación infrarroja al tiempo que la protege.
- 30 **[0006]** Un ejemplo de esta solución se propone en la patente EP 233 003 B1 que describe un apilado de capas a base de plata como reflector infrarrojo rodeado de óxido de estaño. Esta patente prevé una capa de metal adicional, seleccionado de aluminio, titanio, zinc y tántalo, depositada sobre la capa de plata, y eventualmente también bajo la plata. Este metal adicional capta el oxígeno y se oxida durante el tratamiento térmico protegiendo así la plata de la oxidación.
- 35 **[0007]** En su forma metálica, el metal adicional es absorbente, lo que tiende a reducir la transmisión luminosa del revestimiento. Con vistas a obtener un producto acabado con una alta transmisión luminosa, esta patente propone por consiguiente utilizar la cantidad de metal justa suficiente para proteger la capa de plata a lo largo de todo el tratamiento térmico evitando al mismo tiempo que quede metal adicional absorbente en el producto acabado. La cantidad de metal adicional que debe preverse depende por tanto de la temperatura y de la duración del tratamiento térmico.
- 40 **[0008]** Con la solución propuesta por la patente EP 233 003 B1, resulta difícil obtener un producto de calidad constante durante un largo periodo de producción, y, para acristalamientos de forma compleja, puede resultar difícil obtener una calidad uniforme por toda la superficie. Además, cuando hay que curvar o templar acristalamientos de espesores o de formas diferentes, las condiciones de temperatura y de tiempo del tratamiento térmico deben modificarse y es necesario por tanto cambiar el espesor de metal adicional para adaptarse a estas modificaciones de las condiciones de tratamiento.
- 45 **[0009]** La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un acristalamiento dotado de un revestimiento multicapa, depositado sobre un sustrato de vidrio mediante pulverización catódica a presión reducida, caracterizado porque se deposita sobre el sustrato al menos una primera capa dieléctrica transparente seguida por la deposición de una capa funcional a base de un material que refleja la radiación infrarroja, porque se deposita sobre dicha capa funcional, en una atmósfera que comprende como máximo un 20% de oxígeno, una primera capa de protección de como máximo 3 nm de espesor geométrico compuesta por un material a base de metal o de semimetal en forma metálica, nitrurada o suboxidada cuya diferencia de electronegatividad con el oxígeno es inferior a 1,9 y cuyo valor de electronegatividad es inferior al de dicho material que refleja la radiación infrarroja, seguida de la deposición, en una atmósfera que comprende como máximo un 50% de oxígeno, de una segunda capa de protección de como máximo 7 nm de espesor geométrico compuesta por un material a base de metal o de semimetal en forma metálica, nitrurada, suboxidada u oxidada cuya diferencia de electronegatividad con el oxígeno es superior a 1,4 y porque se deposita a continuación al menos una segunda capa dieléctrica transparente.
- 50 **[0010]** Los valores de electronegatividad de elementos tales como los utilizados en la presente invención son valores medios clasificados según la escala de Pauling y obtenidos a partir de datos termoquímicos. A modo de aclaración, los valores de electronegatividad se retoman más adelante en el presente documento para los diversos elementos siguientes:
- 55

Ag	1,93	Au	2,54	Pd	2,20	Pt	2,28
Al	1,61	O ₂	3,44	Si	1,90	Ti	1,54
Cr	1,66	Ni	1,90	Cu	1,65	Zn	1,81
Zr	1,33	Sn	1,96	Sb	2,05	Pb	2,33
Bi	2,02	Ta	1,5	Hf	1,3	In	1,78

5

[0011] Las capas transparentes dieléctricas tienen como finalidad, en primer lugar, reducir la reflexión luminosa del revestimiento por efecto de interferencia, ya que la capa funcional a base de un material que refleja la radiación infrarroja tiende a reflejar también la radiación visible. Favorecen la obtención de un acristalamiento que refleja el infrarrojo con una alta transmisión luminosa. Estas capas dieléctricas transparentes garantizan también una cierta protección de la capa funcional contra las agresiones físicas o químicas externas y la depositada sobre el sustrato desempeña un papel favorable en la adherencia del revestimiento al acristalamiento. Estas capas transparentes dieléctricas actúan también sobre el tono en transmisión y en reflexión del producto obtenido.

10

[0012] Según la invención, el material de la primera capa de protección depositada directamente sobre la capa funcional presenta una afinidad limitada respecto al oxígeno, puesto que la diferencia de electronegatividad con el oxígeno es inferior a 1,9, al tiempo que se mantiene más afín al oxígeno que el material que refleja la radiación infrarroja para evitar el paso de oxígeno a dicho material. Esto es contrario a la enseñanza de la técnica anterior, ya que ésta última nos enseña que hay que proteger la capa funcional mediante una capa afín al oxígeno, tal como Ti o Ta, que va a absorber el oxígeno para evitar que no sea la capa funcional la que se oxida perdiendo de ese modo sus propiedades esenciales.

15

[0013] Se ha encontrado que, de manera sorprendente, la invención proporciona un procedimiento de fabricación que favorece la obtención de un acristalamiento de calidad estable y homogénea. Con el procedimiento según la invención puede obtenerse un acristalamiento dotado de un revestimiento multicapa que es particularmente adecuado para alimentar una cadena de fabricación en la que debe someterse a un tratamiento térmico a temperatura elevada, tal como una operación de curvado, de recocido o de templado térmico. En efecto, incluso aunque las condiciones de duración y de temperatura del tratamiento térmico cambien sensiblemente durante la fabricación o de una campaña de fabricación a otra, estos cambios tendrán claramente menos influencia sobre las propiedades ópticas y caloríficas del acristalamiento acabado que según la técnica anterior, o incluso ninguna influencia si la estructura del revestimiento se elige cuidadosamente. El procedimiento según la invención permite por consiguiente no tener que modificar la estructura del revestimiento según las características del tratamiento térmico al que deba someterse el acristalamiento.

20

25

[0014] Otra ventaja de la invención es que, al elegir juiciosamente las capas dieléctricas transparentes, el procedimiento según la invención permite la obtención de un acristalamiento dotado de un revestimiento multicapa cuyas propiedades ópticas evolucionan poco o no significativamente durante el tratamiento térmico, de tal manera que un acristalamiento que se haya sometido a un tratamiento térmico podrá yuxtaponerse a un acristalamiento procedente del mismo procedimiento de fabricación según la invención pero que no se haya sometido a ningún tratamiento térmico sin diferencia estética no deseable.

30

35

[0015] La razón de este efecto sorprendente no se comprende bien. No obstante, se cree que la yuxtaposición de las capas de protección primera y segunda sobre la capa funcional, en las condiciones especificadas por la invención, desempeña un papel fundamental. Se cree especialmente que dado que el material de la primera capa de protección es relativamente poco afín al oxígeno, su grado de oxidación no varía bruscamente, no alcanza demasiado rápido la saturación y forma una pantalla estable para la capa funcional. Dado que es delgada, puesto que su espesor geométrico no supera los 3 nm, la primera capa de protección puede tener un impacto limitado sobre la absorción del revestimiento y es más fácil obtener un nivel de oxidación suficiente para una buena transparencia. Esta primera capa de protección desempeña por tanto un papel estabilizador sobre las propiedades del revestimiento. El material de la segunda capa de protección es, por su parte, suficientemente afín al oxígeno para tender a retener su oxígeno y para no separarse demasiado fácilmente, lo que permite la utilización de un espesor reducido para la primera capa de protección.

40

45

[0016] Preferiblemente, la primera capa de protección está compuesta por un material cuya diferencia de electronegatividad con el oxígeno es inferior a 1,8, y preferiblemente inferior a 1,7. Al adoptar tales diferencias de electronegatividad con respecto al oxígeno, tiende a reforzarse el efecto estabilizador de la primera capa.

[0017] Preferiblemente, la segunda capa de protección está compuesta por un material cuya diferencia de electronegatividad con el oxígeno es superior a 1,6, y preferiblemente superior a 1,8. Se refuerza así la atracción de la segunda capa respecto al oxígeno, de modo conserva más fácilmente su oxígeno durante un tratamiento térmico, impidiendo así la difusión del oxígeno hacia la capa funcional.

50

[0018] Preferiblemente, el valor de electronegatividad del material de la primera capa de protección es inferior en al menos 0,05 al del material que refleja la radiación infrarroja. Esto reduce el riesgo de paso del oxígeno de la primera capa de protección hacia la capa funcional durante un tratamiento térmico.

55

[0019] Preferiblemente, el material de la segunda capa de protección presenta un valor de electronegatividad inferior, preferiblemente en al menos 0,1 y ventajosamente en al menos 0,2, al valor de electronegatividad del material

de la primera capa de protección.

[0020] Se ha descubierto que el hecho de utilizar como material de la segunda capa de protección un material cuyo valor de electronegatividad es más bajo que el del material de la primera capa refuerza el efecto beneficioso de la invención. Se cree que la diferencia entre los dos materiales reduce el riesgo de paso de oxígeno hacia la capa funcional durante un tratamiento térmico por el hecho de que la segunda capa de protección es más afín al oxígeno que la primera capa de protección y que por consiguiente la segunda capa de protección tiende a conservar más fácilmente el oxígeno.

[0021] La capa funcional a base de un material que refleja la radiación infrarroja es una capa metálica por ejemplo a base de aluminio, de cobre, de zinc, de níquel o de un metal noble tal como oro, plata, platino o paladio. Preferiblemente, el material que refleja la radiación infrarroja es un material a base de plata. La plata es un material que se adapta bien para su uso como capa funcional, dadas sus excelentes propiedades de reflexión de infrarrojo con respecto a su precio de producción y a la facilidad de utilización en los dispositivos de deposición de capas mediante pulverización catódica a presión reducida. Puede tratarse de plata pura, de una aleación de plata por ejemplo con cobre, aluminio, o de plata con una pequeña cantidad, del orden de 0,5 a 5% de paladio, de cobre, de aluminio, de oro o de platino, preferiblemente de paladio.

[0022] La primera capa de protección puede ser, por ejemplo, a base de un material elegido de zinc, cobre, níquel, cromo, indio, acero inoxidable o estaño y sus aleaciones, en el estado metálico o suboxidado.

[0023] Preferiblemente, la primera capa de protección es a base de Ni, y ventajosamente una aleación a base de NiCr. Una aleación que se adapta particularmente bien es la aleación NiCr 80/20. La aleación de Ni puede depositarse en el estado metálico puro o en el estado suboxidado, nitrurado o en forma de un oxinitruro. Se ha encontrado que este material se adaptaba particularmente bien para formar una primera capa de protección estabilizadora bajo un espesor muy reducido favorable para la obtención de un acristalamiento con alta transmisión luminosa.

[0024] Preferiblemente, el material de la segunda capa de protección se elige de titanio, aluminio o tántalo y sus aleaciones, ventajosamente titanio. Estos elementos retienen en gran medida el oxígeno y forman óxidos transparentes, son por consiguiente muy apropiados como segunda capa de protección para los fines de la invención.

[0025] Preferiblemente, la primera capa de protección se deposita según un espesor comprendido entre 0,5 nm y 2,5 nm, ventajosamente 0,5 nm y 2 nm, y de manera óptima 0,6 nm y 1,5 nm. Se obtiene así el mejor efecto estabilizador comentado anteriormente.

[0026] Preferiblemente, la segunda capa de protección se deposita según un espesor comprendido entre 2 nm y 6 nm. Se ha encontrado que esta gama de espesores para el material de la segunda capa de protección era favorable para retener el oxígeno y proteger la capa funcional.

[0027] El material de la segunda capa de protección puede depositarse en forma de metal o de subóxido a partir de una diana metálica en una atmósfera neutra o ligeramente oxidante. También puede depositarse a partir de una diana cerámica formada por un óxido metálico en una atmósfera relativamente neutra, por ejemplo con un contenido del 10 al 20% de oxígeno, estando formado el resto por argón. Ventajosamente se oxida a continuación de manera sustancial totalmente mediante el plasma oxidante durante la deposición de un óxido metálico que forma parte de la segunda capa dieléctrica transparente, de tal modo que sea transparente tras la deposición, lo que facilita la obtención de una alta transmisión luminosa. Tras la deposición del revestimiento en su totalidad, la segunda capa de protección está formada ventajosamente por TiO_2 , Ta_2O_5 o Al_2O_3 .

[0028] Si la capa siguiente es una capa dieléctrica depositada en una atmósfera activa de nitrógeno o de una mezcla de nitrógeno-oxígeno, la segunda capa de protección podrá ser, por ejemplo, un nitruro u oxinitruro tras la deposición del revestimiento, tal como AlN o AlN_xO_y que son transparentes.

[0029] Si el objetivo buscado, por lo que respecta a las propiedades ópticas finales del acristalamiento producido, es una transmisión luminosa más reducida, la segunda capa de protección puede seguir siendo parcialmente absorbente y comprender compuestos absorbentes, tales como TiN o CrN o reflectantes, tal como ZrN .

[0030] Los elementos citados para la segunda capa de protección son más afines al oxígeno que al nitrógeno. Incluso aunque sean parcial o totalmente nitrurados, siguen siendo afines al oxígeno y por tanto adecuados para captar el oxígeno y conservarlo.

[0031] Preferiblemente, no obstante, el material de la segunda capa de protección se deposita en forma metálica o suboxidada y se oxida totalmente por el plasma oxidante de la deposición de la capa siguiente. Es posible depositar así un óxido a partir de una diana metálica para formar la segunda capa dieléctrica transparente.

[0032] Preferiblemente, la segunda capa dieléctrica transparente está constituida a base de un elemento diferente del material de la segunda capa de protección. Esto facilita la elección de elementos específicamente mejor adaptados a los diferentes papeles desempeñados por las dos capas diferentes.

[0033] Las capas dieléctricas transparentes primera y segunda pueden formarse por cualquier óxido, carburo, oxcarburo, nitruro u oxinitruro transparente utilizado de manera conocida en sí misma en el campo de los revestimientos

formados mediante pulverización catódica a presión reducida. Pueden citarse concretamente los nitruros, oxinitruros u óxidos de silicio, cromo, zirconio o aluminio; los carburos u oxicarburos de titanio, tántalo o silicio; los carburos u oxicarburos de cromo; los óxidos de estaño, zinc, titanio, bismuto, magnesio, tántalo, niobio, indio; así como las aleaciones de estos diferentes elementos. Determinados elementos pueden doparse también ventajosamente, tal como por ejemplo el óxido de zinc o de silicio dopado con aluminio.

[0034] Preferiblemente, al menos una de las capas dieléctricas transparentes primera y segunda comprende un óxido metálico a base de zinc. Cuando se utiliza plata como material reflectante al infrarrojo, este óxido metálico tiene un efecto beneficioso de pasivación de la plata, lo que hace que la capa funcional sea más resistente a la degradación química, por ejemplo durante un tratamiento térmico. El zinc es también un metal que se presta bien a la pulverización catódica a presión reducida.

[0035] Preferiblemente, dicho óxido metálico es un óxido de una aleación a base de zinc y de estaño. Tal como se indicó anteriormente, el óxido de zinc es particularmente ventajoso. No obstante, tiende a volverse poroso bajo un gran espesor. Una aleación zinc-estaño es particularmente ventajosa ya que reduce esta tendencia. Ventajosamente, al menos una de las capas dieléctricas primera y segunda comprende dos capas de óxido de aleaciones a base de zinc y de estaño en proporciones diferentes. Puede adaptarse así cuidadosamente la proporción de zinc en la aleación de tal manera que el dieléctrico más próximo a la capa funcional tenga la concentración más alta de zinc para favorecer el efecto beneficioso del zinc y de tal manera que la otra parte del dieléctrico tenga una concentración de zinc más baja para reducir el riesgo de porosidad de la capa.

[0036] Ventajosamente, cada una de las capas dieléctricas primera y segunda comprende un óxido metálico a base de zinc. El efecto beneficioso del zinc se garantiza de este modo mejor para el conjunto del revestimiento.

[0037] En lo que precede, sólo se ha hecho referencia a una única capa funcional. Este tipo de revestimiento permite obtener fácilmente acristalamientos de baja emisividad muy útiles para el aislamiento térmico en épocas de frío. Haciendo la capa funcional más gruesa, es posible obtener también un acristalamiento con protección solar reforzada. No obstante, cuando quiere reforzarse la protección solar al tiempo que se conserva una transmisión muy alta, con un aspecto estético preciso, como es el caso en general para un parabrisas de vehículo automóvil, es necesario depositar dos, incluso tres, capas funcionales. Por consiguiente, en una realización preferida del procedimiento según la invención, se depositan al menos dos capas funcionales a base de un material que refleja la radiación infrarroja seguida, cada una, por la deposición de primeras y segundas capas de protección y se deposita al menos una capa intermedia dieléctrica entre dichas capas funcionales.

[0038] Ventajosamente, el revestimiento multicapa se termina depositando en el mismo una delgada capa final de protección a base de cromo, molibdeno, acero inoxidable, níquel o titanio, así como sus aleaciones, y preferiblemente a base de titanio. Se obtiene así una protección eficaz contra los arañazos.

[0039] La invención se extiende a un procedimiento de fabricación de un acristalamiento curvo o templado dotado de un revestimiento multicapa, caracterizado porque un sustrato revestido según el procedimiento descrito anteriormente se somete a continuación a una operación de curvado o de templado.

[0040] Según otro aspecto, la invención se refiere a un acristalamiento dotado de un revestimiento multicapa, caracterizado porque comprende un sustrato de vidrio sobre el que se deposita al menos una capa funcional a base de un material que refleja la radiación infrarroja, estando la capa funcional o al menos una de las capas funcionales rodeada de al menos una capa dieléctrica transparente, y porque sobre dicha capa funcional se sitúa, en su cara opuesta al sustrato y directamente en contacto con la misma, una primera capa de protección de como máximo 3 nm de espesor geométrico compuesta por un material a base de metal o semimetal en forma metálica, nitrurada o suboxidada, cuya diferencia de electronegatividad con el oxígeno es inferior a 1,9 y cuyo valor de electronegatividad es inferior al del material que refleja la radiación infrarroja, seguida de una segunda capa de protección de como máximo 7 nm de espesor geométrico compuesta por un material a base de metal o de semimetal en forma de manera sustancial totalmente oxidada, cuya diferencia de electronegatividad con el oxígeno es superior a 1,4 y que es diferente del material de la capa dieléctrica transparente directamente contigua a la misma.

[0041] Según otro aspecto más, la invención se refiere a un acristalamiento curvo o templado dotado de un revestimiento multicapa, caracterizado porque comprende un sustrato de vidrio sobre el que se deposita al menos una capa funcional a base de un material que refleja la radiación infrarroja, estando la capa funcional o al menos una de las capas funcionales rodeada de al menos una capa dieléctrica transparente, y porque sobre dicha capa funcional se sitúa, en su cara opuesta al sustrato y directamente en contacto con la misma, una primera capa de protección de como máximo 3 nm de espesor geométrico compuesta por un material a base de metal o semimetal en forma oxidada o suboxidada, cuya diferencia de electronegatividad con el oxígeno es inferior a 1,9 y cuyo valor de electronegatividad es inferior al del material que refleja la radiación infrarroja seguida de una segunda capa de protección de como máximo 7 nm de espesor geométrico compuesta por un material a base de metal o de semimetal en forma de manera sustancial totalmente oxidada, cuya diferencia de electronegatividad con el oxígeno es superior a 1,4 y que es diferente del material de la capa dieléctrica transparente directamente contigua a la misma. Según este aspecto de la invención, por "acristalamiento curvo o templado dotado de un revestimiento multicapa" se entiende que el tratamiento térmico de templado o de curvado ha tenido lugar después de la operación de deposición de capa, se trata por tanto de un sustrato ya revestido que se ha sometido al proceso de templado o de curvado.

[0042] Las características comentadas anteriormente en cuanto al aspecto del procedimiento de la invención en relación con la estructura, a la constitución y a la sucesión de las diferentes capas se aplican del mismo modo a los aspectos relativos a los acristalamientos antes y después del tratamiento térmico.

5 **[0043]** A continuación se describirán modos de realización preferidos de la invención con ayuda de algunos ejemplos en ningún caso limitativos.

Ejemplo 1.

10 **[0044]** Una hoja de vidrio sódico-cálcico ordinaria de 2 m por 1 m y de 4 mm de espesor se coloca en un dispositivo de pulverización catódica a presión reducida de tipo magnetrón fabricado por la sociedad BOC. Se introduce en primer lugar en una primera cámara de pulverización en la que la atmósfera está constituida por un 20% de argón y un 80% de oxígeno a una presión muy reducida, con respecto a la presión atmosférica. Sobre la hoja de vidrio, se deposita en primer lugar una primera capa dieléctrica transparente. A partir de un cátodo de una aleación zinc-estaño con un 52% de zinc y un 48% de estaño, se deposita en primer lugar una capa de $ZnSnO_x$ de 20 nm de espesor. En una atmósfera similar, se deposita a continuación, sobre la capa de $ZnSnO_x$, otra capa de $ZnSnO_x$ de 12 nm a partir de una diana de una aleación zinc-estaño con un 90% de zinc y un 10% de estaño. La hoja de vidrio pasa a continuación a otra cámara de pulverización en la que la atmósfera está constituida por un 100% de argón. En la misma se deposita, sobre la capa de $ZnSnO_x$, una capa funcional formada por 10 nm de plata a partir de una diana de plata prácticamente pura. En esta misma atmósfera, se deposita a continuación sobre la plata una primera capa de protección formada, en el presente ejemplo, por una capa de NiCr de 1 nm de espesor a partir de una diana de una aleación de un 80% de Ni y un 20% de Cr. En una atmósfera de un 10% de oxígeno y un 90% de argón, se deposita a continuación sobre la capa de NiCr una segunda capa de protección constituida en este caso por una capa de TiO_x de 5 nm de espesor, a partir de una diana cerámica de TiO_x , estando x comprendido entre 1,6 y 1,9. Se deposita a continuación sobre la capa de TiO_x , en otra cámara en la que la atmósfera es oxidante, por ejemplo de un 80% de oxígeno y un 20% de argón, una segunda capa dieléctrica transparente. Para ello, se deposita en primer lugar una capa de $ZnSnO_x$ de 10 nm de espesor a partir de una diana metálica de una aleación de ZnSn con un 90% de Zn y un 10% de Sn. Debe indicarse que la atmósfera oxidante del plasma acaba la oxidación de la capa inferior de TiO_x de tal manera que, al final del proceso de deposición de la capa de $ZnSnO_x$, el titanio se ha oxidado de manera sustancial totalmente para formar una barrera compacta de TiO_2 . La deposición de la segunda capa dieléctrica transparente continúa mediante la deposición de una capa de $ZnSnO_x$ de 15 nm de espesor en una atmósfera con un 80% de oxígeno y un 20% de argón a partir de una diana de una aleación de ZnSn con un 52% de Zn y un 48% de Sn. El revestimiento se termina a continuación mediante la deposición de una capa final de protección de TiO_x de 3 nm. Debe indicarse que todas las capas de $ZnSnO_x$ se han oxidado lo suficiente para ser lo más transparentes posible.

[0045] Cuando sale del dispositivo de deposición de capas, el acristalamiento recién revestido presenta las propiedades siguientes cuando se observa desde el lado de la capa:

TL= 80%; L=23; a=-2; b=-13; emisividad=0,08.

35 **[0046]** El acristalamiento revestido se somete a una operación de templado térmico durante la cual se somete durante 4 minutos a una temperatura de 690 °C y después se enfría bruscamente mediante chorros de aire frío. Durante este tratamiento térmico, la capa de NiCr se oxida lo suficiente para ser transparente al tiempo que constituye una pantalla eficaz y estable para proteger la plata. Parece que la capa de TiO_2 por su parte conserva su oxígeno ya que, como se verá más adelante en las propiedades del revestimiento después del templado, la capa de plata no se ha oxidado a pesar del espesor muy delgado de la pantalla de NiCr. La combinación de las capas de protección primera y segunda tiene por tanto un efecto particularmente beneficioso con respecto a la capa funcional de plata.

[0047] Después de este tratamiento, el acristalamiento revestido y templado presenta las propiedades siguientes, cuando se observa desde el lado de la capa:

TL= 88%; L=24,4; a=-1,6; b=-8,6; emisividad=0,05;

45 la resistividad eléctrica superficial de la capa es de 3,8 ohmios/cuadrado y el coeficiente k ("valor U") es inferior a 1,2 $W/m^2.K$.

50 **[0048]** Este acristalamiento revestido se ensambla a continuación en doble acristalamiento con otra hoja de vidrio claro de 4 mm, disponiéndose el revestimiento en el lado del espacio interior del doble acristalamiento. Observando el doble acristalamiento desde el lado de la capa dispuesta en la posición 3, es decir viendo en primer lugar la hoja de vidrio claro sin capa, después el acristalamiento dotado del revestimiento observado desde el lado de la capa, se observan las propiedades siguientes: TL= 79,2%; L=34,5; a=-1,4; b=-4.

[0049] En este ejemplo, así como en los ejemplos siguientes salvo que se indique lo contrario, las transmisiones luminosas (TL) se establecen bajo el iluminante C y los valores L, a, b son los valores según el sistema Lab de Hunter.

55 **[0050]** A modo de variante, la segunda capa de protección de TiO_x se depositó a partir de una diana metálica en atmósfera de un 20% de oxígeno en lugar de utilizar una diana cerámica, manteniéndose el resto de cosas igual. Las propiedades obtenidas para el acristalamiento revestido fueron idénticas.

Ejemplo 2.

[0051] Se realiza la deposición de un revestimiento mediante un procedimiento de deposición idéntico punto por punto al procedimiento descrito en el ejemplo 1, salvo porque se realiza sobre una hoja de vidrio cuyo espesor es de 6 mm en lugar de 4 mm. El acristalamiento dotado de su revestimiento se somete a una operación de templado térmico durante la cual se somete durante 6 minutos a una temperatura de 690 °C y después se enfría bruscamente mediante chorros de aire frío. Después de este tratamiento, el acristalamiento revestido y templado presenta las propiedades siguientes, en observación desde el lado de la capa:

TL= 87,4%; L=23,1; a=-1,3; b=-8,9; emisividad=0,05;

la resistividad eléctrica superficial de la capa es de 3,7 ohmios/cuadrado. Este acristalamiento revestido se ensambla a continuación en doble acristalamiento con otra hoja de vidrio claro de 4 mm, disponiéndose el revestimiento en el lado del espacio interior del doble acristalamiento. Observando el doble acristalamiento desde el lado de la capa dispuesta en la posición 3, se observan las propiedades siguientes:

TL= 77,8%; L=34,0; a=-1,2; b=-4,2.

[0052] Comparando los ejemplos 1 y 2, se constata que, para un mismo procedimiento de deposición de capa con una misma estructura de revestimiento, el cambio de las condiciones de temperatura y de duración de la operación de templado térmico entre los dos ejemplos no ha modificado significativamente las propiedades ópticas, colorimétricas y térmicas. El procedimiento según la invención permite por tanto realizar un revestimiento estable poco dependiente del tratamiento térmico al que se someta.

Ejemplo 3.

[0053] Se realiza la deposición de un revestimiento mediante un procedimiento de deposición idéntico punto por punto al procedimiento descrito en el ejemplo 1, salvo porque se realiza sobre una hoja de vidrio cuyo espesor es de 8 mm en lugar de 4 mm.

[0054] El acristalamiento dotado de su revestimiento se somete a una operación de templado térmico durante la cual se somete durante 8 minutos a una temperatura de 690 °C y después se enfría bruscamente mediante chorros de aire frío. Después de este tratamiento, el acristalamiento revestido y templado presenta las propiedades siguientes, en observación desde el lado de la capa:

TL= 86,4%; L=23,3; a=-1,6; b=-9,4; emisividad=0,05;

la resistividad eléctrica superficial de la capa es de 3,6 ohmios/cuadrado.

[0055] Este acristalamiento revestido se ensambla a continuación en doble acristalamiento con otra hoja de vidrio claro de 4 mm, disponiéndose el revestimiento en el lado del espacio interior del doble acristalamiento. Observando el doble acristalamiento desde el lado de la capa dispuesta en la posición 3, se observan las propiedades siguientes:

TL= 77,4%; L=34,0; a=-1,2; b=-4,0.

[0056] Comparando los ejemplos 1 y 3, se constata que, para un mismo procedimiento de deposición de capa con una misma estructura de revestimiento, el cambio de las condiciones de temperatura y de duración de la operación de templado térmico entre los dos ejemplos no ha modificado significativamente las propiedades ópticas, colorimétricas y térmicas, aunque se haya doblado el tiempo a alta temperatura. El procedimiento según la invención permite por tanto realizar un revestimiento estable poco dependiente del tratamiento térmico al que se someta.

Ejemplo 4.

[0057] En un dispositivo de pulverización catódica a presión reducida de tipo magnetrón, se deposita, sobre una hoja de vidrio de 6 mm, un revestimiento según la secuencia siguiente. Se deposita una primera capa dieléctrica transparente formada por una capa de nitruro de aluminio de 10 nm de espesor seguida por una capa de óxido de zinc dopado con un 5% de aluminio de un espesor de 20 nm. El nitruro de aluminio se deposita a partir de una diana de aluminio en una atmósfera compuesta por un 60% de argón y un 40% de nitrógeno. El óxido de zinc se deposita a partir de una diana de zinc dopado con un 5% de aluminio en una atmósfera formada por un 70% de oxígeno y un 30% de argón. Se deposita a continuación, en atmósfera neutra formada por un 95% de argón y un 5% de oxígeno, una capa funcional constituida por 10,5 nm de plata dopada con un 1% de paladio. En la misma atmósfera neutra, se deposita una primera capa de protección formada por 0,8 nm de zinc, después una segunda capa de protección constituida por 4 nm de tántalo. Se deposita a continuación una segunda capa dieléctrica transparente formada por 15 nm de óxido de zinc dopado con un 5% de aluminio seguida de 17 nm de nitruro de silicio. El óxido de zinc dopado con aluminio se deposita en atmósfera oxidante con un 70% de O₂ y un 30% de Ar, y se deposita Si₃N₄ bajo un 40% de Ar y un 60% de nitrógeno.

[0058] Las propiedades del acristalamiento revestido tras la deposición son las siguientes cuando se observa desde el lado de la capa:

TL= 84%; L=25; a=0; b=-12; emisividad= 0,06.

[0059] Este acristalamiento revestido se ensambla a continuación en doble acristalamiento con otra hoja de vidrio claro de 6 mm, disponiéndose el revestimiento en el lado del espacio interior del doble acristalamiento. Observando el doble acristalamiento desde el lado de la capa dispuesta en la posición 3, se observan las propiedades siguientes:

TL= 75%; L=36; a=0; b=-6.

5 **[0060]** El acristalamiento simple dotado de su revestimiento se somete a una operación de templado térmico durante la cual se somete durante 6 minutos a una temperatura de 690 °C y después se enfría bruscamente mediante chorros de aire frío. Después de este tratamiento, el acristalamiento revestido y templado presenta las propiedades siguientes, en observación desde el lado de la capa:

TL= 86%; L=23; a=-1; b=-10; emisividad=0,04;

10 la resistividad eléctrica superficial de la capa es de 3,4 ohmios/cuadrado.

[0061] Al analizar las propiedades del acristalamiento, se observa que el revestimiento ha soportado muy bien la operación de templado sin degradación de la capa funcional.

15 **[0062]** Este acristalamiento revestido y templado se ensambla a continuación en doble acristalamiento con otra hoja de vidrio claro de 6 mm, disponiéndose el revestimiento en el lado del espacio interior del doble acristalamiento. Observando el doble acristalamiento desde el lado de la capa dispuesta en la posición 3, se observan las propiedades siguientes:

TL= 77%; L=34; a=-1; b=-5.

[0063] Es destacable que las propiedades ópticas prácticamente no han cambiado y que los acristalamientos templados o no son absolutamente yuxtaponibles en la misma construcción.

20

Ejemplo 5.

25 **[0064]** En un dispositivo de pulverización catódica a presión reducida de tipo magnetrón, se deposita, sobre una hoja de vidrio de 2 mm de espesor, un revestimiento según la secuencia siguiente. Se deposita una primera capa dieléctrica transparente de 30 nm de espesor constituida por un óxido mixto zinc-estaño depositado a partir de una diana metálica de una aleación zinc-estaño con un 90% de zinc y un 10% de estaño, en una atmósfera al 100% de oxígeno. Se deposita a continuación una capa funcional de 10 nm de plata en atmósfera neutra al 100% de argón. Sobre la capa de plata, se deposita una primera capa de protección de 0,7 nm de NiCr 80/20 en atmósfera del 100% de argón. Sobre esta primera capa de protección, se deposita una segunda capa de protección de 3 nm de TiO_x a partir de una diana de titanio metálica en una atmósfera al 20% de oxígeno. Se deposita a continuación una capa intermedia dieléctrica transparente constituida por 70 nm de ZnSnO_x de la misma manera que la primera capa dieléctrica transparente. La capa de TiO_x se oxida totalmente mediante el plasma de deposición de ZnSnO_x. Se deposita una segunda capa funcional de 10 nm de plata seguida de 1,5 nm de una primera capa de protección de NiCr, depositándose las dos capas en una atmósfera al 5% de oxígeno. Después se depositan 2,5 nm de una segunda capa de protección de TiO_x a partir de una diana metálica en un 20% de oxígeno. El segundo dieléctrico transparente está formado por 20 nm de ZnSnO_x depositado en un 100% de oxígeno. El plasma de la deposición del segundo dieléctrico oxida completamente la capa subyacente de TiO_x. Una capa final de protección a base de titanio de 3 nm se deposita para proteger el revestimiento.

35 **[0065]** Las propiedades del acristalamiento revestido después de la deposición son las siguientes cuando se observa desde el lado de la capa:

40 TL= 60%; L=45; a=+3; b=+11; emisividad= 0,05.

[0066] El acristalamiento según este ejemplo está destinado a formar un parabrisas de vehículo automóvil cuyo revestimiento garantiza una protección solar para evitar el calentamiento excesivo del habitáculo.

[0067] El acristalamiento revestido se somete a una operación de curvado de 12 minutos a 650 °C para conferirle la forma que debe tener el parabrisas.

45 **[0068]** Después de este tratamiento, el acristalamiento revestido y curvo presenta las propiedades siguientes, en observación desde el lado de la capa:

TL= 74%; L=39; a=+5; b=+9; emisividad= 0,02;

la resistividad eléctrica superficial de la capa es de 2,4 ohmios/cuadrado, valor ventajoso para servir de capa de calentamiento.

50 **[0069]** El acristalamiento revestido y curvo se ensambla a continuación en acristalamiento laminado con una hoja de vidrio claro de 2 mm de espesor con ayuda de una película de PVB de 0,76 mm.

[0070] Las propiedades del acristalamiento laminado con la capa en la posición 2 (siendo la posición 1 la cara

exterior con respecto al parabrisas instalado en el vehículo) son las siguientes:

TL= 75,5%; L=35; a=-3; b=-4; transmisión de energía TE según Moon = 45%; reflexión de energía RE según Moon = 34%;

determinándose en este caso la transmisión luminosa bajo el iluminante A.

- 5 **[0071]** Se constata que el revestimiento ha soportado muy bien la operación de curvado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un acristalamiento dotado de un revestimiento multicapa, depositado sobre un sustrato de vidrio mediante pulverización catódica a presión reducida, **caracterizado porque** se deposita sobre el sustrato al menos una primera capa dieléctrica transparente seguida de la deposición de una capa funcional a base de un material que refleja la radiación infrarroja, porque se deposita sobre dicha capa funcional, en una atmósfera que comprende como máximo un 20% de oxígeno, una primera capa de protección de como máximo 3 nm de espesor geométrico compuesta por un material a base de metal o de semimetal en forma metálica, nitrurada o suboxidada cuya diferencia de electronegatividad con el oxígeno es inferior a 1,9 y cuyo valor de electronegatividad es inferior al del material que refleja la radiación infrarroja, seguida de la deposición, en una atmósfera que comprende como máximo un 50% de oxígeno, de una segunda capa de protección de como máximo 7 nm de espesor geométrico compuesta por un material a base de metal o de semimetal en forma metálica, nitrurada, suboxidada u oxidada cuya diferencia de electronegatividad con el oxígeno es superior a 1,4, y **porque** se deposita a continuación al menos una segunda capa dieléctrica transparente.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la primera capa de protección está compuesta por un material cuya diferencia de electronegatividad con el oxígeno es inferior a 1,8, y preferiblemente inferior a 1,7.
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** la segunda capa de protección está compuesta por un material cuya diferencia de electronegatividad con el oxígeno es superior a 1,6, y preferiblemente superior a 1,8.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el valor de electronegatividad del material de la primera capa de protección es inferior en al menos 0,05 al del material que refleja la radiación infrarroja.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el material de la segunda capa de protección presenta un valor de electronegatividad inferior al valor de electronegatividad del material de la primera capa de protección.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** el material de la segunda capa de protección presenta un valor de electronegatividad inferior en al menos 0,1, preferiblemente en al menos 0,2, al valor de electronegatividad del material de la primera capa de protección.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la primera capa de protección es a base de NiCr, preferiblemente a base de una aleación NiCr 80/20.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el material de la segunda capa de protección se elige de titanio, aluminio o tántalo, preferiblemente titanio.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la primera capa de protección se deposita según un espesor comprendido entre 0,5 nm y 2,5 nm, preferiblemente 0,5 nm y 2 nm, y ventajosamente 0,6 nm y 1,5 nm.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la segunda capa de protección se deposita según un espesor comprendido entre 2 nm y 6 nm.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** se depositan al menos dos capas funcionales a base de un material que refleja la radiación infrarroja seguidas, cada una, por la deposición de primeras y segundas capas de protección y porque se deposita al menos una capa intermedia dieléctrica entre dichas capas funcionales.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque**, para terminar el revestimiento multicapa, se deposita una capa final de protección a base de titanio.
13. Procedimiento de fabricación de un acristalamiento curvo o templado dotado de un revestimiento multicapa, **caracterizado porque** un sustrato revestido obtenido mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 se somete a continuación a una operación de curvado o de templado.
14. Acristalamiento dotado de un revestimiento multicapa, **caracterizado porque** comprende un sustrato de vidrio sobre el que se deposita al menos una capa funcional a base de un material que refleja la radiación infrarroja, estando la capa funcional o al menos una de las capas funcionales rodeada de al menos una capa dieléctrica transparente, y **porque** sobre dicha capa funcional se sitúa, en su cara opuesta al sustrato y directamente en contacto con la misma, una primera capa de protección de como máximo 3 nm de espesor geométrico compuesta por un material a base de metal o semimetal en forma metálica, nitrurada o suboxidada cuya diferencia de electronegatividad con el oxígeno es inferior a 1,9 y cuyo valor de electronegatividad es inferior al del material que refleja la radiación infrarroja, seguida de una segunda capa de protección de como máximo 7 nm de espesor geométrico compuesta por un material a base de metal o de semimetal en forma de manera sustancial totalmente oxidada cuya diferencia de electronegatividad con el oxígeno es superior a 1,4 y que es

diferente del material de la capa dieléctrica transparente directamente contigua a la misma.

15. Acristalamiento según la reivindicación 14, **caracterizado porque** la o al menos una de las primeras capas de protección está compuesta por un material cuya diferencia de electronegatividad con el oxígeno es inferior a 1,8, y preferiblemente inferior a 1,7.
- 5 16. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 ó 15, **caracterizado porque** la o al menos una de las segundas capas de protección está compuesta por un material cuya diferencia de electronegatividad con el oxígeno es superior a 1,6, y preferiblemente superior a 1,8.
- 10 17. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, **caracterizado porque** el valor de electronegatividad del material de la o de al menos una de las primeras capas de protección es inferior en al menos 0,05 al del material que refleja la radiación infrarroja contigua a la misma.
- 15 18. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, **caracterizado porque** el material de la o de al menos una de las segundas capas de protección presenta un valor de electronegatividad inferior al valor de electronegatividad del material de la primera capa de protección contigua a la misma.
- 20 19. Acristalamiento según la reivindicación 18, **caracterizado porque** el material de la o de al menos una de las segundas capas de protección presenta un valor de electronegatividad inferior en al menos 0,1, preferiblemente en al menos 0,2, al valor de electronegatividad del material de la primera capa de protección contigua a la misma.
- 25 20. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 19, **caracterizado porque** la o al menos una de las capas funcionales es a base de Ag y **porque** la o dichas primeras capas de protección son a base de una aleación de Ni y de Cr, y la o dichas segundas capas de protección están formadas por óxido de titanio.
- 30 21. Acristalamiento curvo o templado dotado de un revestimiento multicapa, **caracterizado porque** comprende un sustrato de vidrio sobre el que se deposita al menos una capa funcional a base de un material que refleja la radiación infrarroja, estando la capa funcional o al menos una de las capas funcionales rodeada de al menos una capa dieléctrica transparente, y **porque** sobre dicha capa funcional se sitúa, en su cara opuesta al sustrato y directamente en contacto con la misma, una primera capa de protección de como máximo 3 nm de espesor geométrico compuesta por un material a base de metal o semimetal en forma oxidada o suboxidada cuya diferencia de electronegatividad con el oxígeno es inferior a 1,9 y cuyo valor de electronegatividad es inferior al del material que refleja la radiación infrarroja, seguida de una segunda capa de protección de como máximo 7 nm de espesor geométrico compuesta por un material a base de metal o de semimetal en forma de manera sustancial totalmente oxidada cuya diferencia de electronegatividad con el oxígeno es superior a 1,4 y que es diferente del material de la capa dieléctrica transparente directamente contigua a la misma.
- 35 22. Acristalamiento según la reivindicación 21, **caracterizado porque** la o al menos una de las primeras capas de protección está compuesta por un material cuya diferencia de electronegatividad con el oxígeno es inferior a 1,8, y preferiblemente inferior a 1,7.
- 40 23. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 21 ó 22, **caracterizado porque** la o al menos una de las segundas capas de protección está compuesta por un material cuya diferencia de electronegatividad con el oxígeno es superior a 1,6, y preferiblemente superior a 1,8.
- 45 24. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23, **caracterizado porque** el valor de electronegatividad del material de la o de al menos una de las primeras capas de protección es inferior al del material que refleja la radiación infrarroja contigua a la misma, y preferiblemente inferior en al menos 0,05.
- 50 25. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24, **caracterizado porque** el material de la o de al menos una de las segundas capas de protección presenta un valor de electronegatividad inferior al valor de electronegatividad del material de la primera capa de protección contigua a la misma.
- 55 26. Acristalamiento según la reivindicación 25, **caracterizado porque** el material de la o de al menos una de las segundas capas de protección presenta un valor de electronegatividad inferior en al menos 0,1, preferiblemente en al menos 0,2, al valor de electronegatividad del material de la primera capa de protección contigua a la misma.
27. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 26, **caracterizado porque** la capa funcional es a base de Ag y porque la o dichas primeras capas de protección son a base de una aleación de Ni y de Cr, y la o dichas segundas capas de protección están formadas por óxido de titanio, y porque al menos una de las capas dieléctricas comprende un óxido a base de zinc, preferiblemente a base de una aleación zinc-estaño.
28. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 20, **caracterizado porque** comprende un sustrato de vidrio sobre el que se depositan sucesivamente al menos una primera capa dieléctrica transparente, una capa funcional a base de plata, una primera capa de protección a base de una aleación de níquel en forma metálica, nitrurada, oxidada o suboxidada, directamente en contacto con la capa funcional, una segunda capa de protección a base de óxido de titanio, depositada sobre y en contacto con la primera capa de

protección, y una segunda capa dieléctrica transparente compuesta por un material diferente del material de la segunda capa de protección directamente contigua a la misma.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 Esta lista de referencias citadas por el solicitante es sólo para la comodidad del lector. No forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha tomado especial cuidado en la compilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- EP 233003 B1 [0006] [0008]

10