

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 336**

51 Int. Cl.:
C03C 17/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01997185 .2**
96 Fecha de presentación: **21.11.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1347947**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.2003**

54 Título: **SUSTRATO TRANSPARENTE QUE TIENE UN APILAMIENTO DE CAPAS FINAS DE REFLEXIÓN METÁLICA.**

30 Prioridad:
25.11.2000 DE 10058700

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.12.2011

73 Titular/es:
**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
18, AVENUE D'ALSACE
92400 COURBEVOIE, FR**

72 Inventor/es:
**SCHICHT, Heinz;
SCHINDLER, Herbert;
SCHMIDT, Uwe y
MAROLD, Axel**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 371 336 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

Sustrato transparente que tiene un apilamiento de capas finas de reflexión metálica

5 La invención se refiere a un sustrato transparente que tiene un apilamiento de capas finas de reflexión metálica, de resistencia térmica elevada, en particular estos sustratos se adaptan para ser tratados térmicamente (bombeo, temple, recocido), sin que el aspecto y las propiedades ópticas de las capas no se alteren de forma significativa. El apilamiento comprende una capa de base dieléctrica, una capa metálica de reflexión elevada, en cromo o en una aleación metálica que contiene al menos un 45% en peso de cromo, y una capa de recubrimiento nitrurada dieléctrica. Sin embargo, la invención se interesa también por los "acristalamientos" dónde el sustrato portador del apilamiento es transparente pero no vidriero, en particular, un sustrato rígido del tipo polietilénéterftalato PET, por lo tanto, a base de polímeros orgánicos.

10 Substratos revestidos de esta manera que tienen una reflexión metálica elevada y una transmisión luminosa relativamente baja son muy decorativos. En la arquitectura, a menudo se utilizan para la confección de paredes, de fachadas, (acristalamientos, pavimento de fachada) como elementos de espejo, como espejos semitransparentes o como placas decorativas de vidrio. Pueden también estar provisto de una impresión de decoración suplementaria y/o ser utilizados también, cuando proceda, bajo forma curvada, pulida. Si se utilizan como cristales de vidrio monolíticos, la capa superficial se expone sin protección cualquiera a la atmósfera, de modo que deba presentar una capacidad de resistencia especialmente elevada frente a las influencias atmosféricas. Por razones de seguridad y/o para el aumento de su resistencia a la flexión y a los impactos, los sustratos de vidrio revestidos destinados a estos casos de aplicación se pretensan a menudo por vía térmica, es decir, calentadas a una temperatura superior a 600°C y a continuación muy rápidamente enfriadas. El sistema de capas que reflectan debe también superar sin daños esta tensión térmica, las propiedades, en particular estéticas, cristales de vidrio revestidos no debiendo ser perturbados por este hecho.

20 Se conoce por el documento de patente de EE.UU. nº 5.085.926 un sustrato que comprende una primera capa de un óxido de Ti, Zr, Sn, o Cr, una segunda capa de un nitruro de Ti, Zr, Ta, Cr, Ni-Cr, o acero inoxidable, una tercera capa metálica de Ti, Zr, Ta, Cr, Ni-Cr, o acero inoxidable y una cuarta capa de nitruro de Ti, Zr, Ta, Cr, Ni-Cr, o acero inoxidable.

30 Se conoce, a partir del documento de la solicitud de patente europea nº 0962429, un cristal de vidrio de elevada resistencia térmica que tiene un sistema de capas de la clase citada al principio, que cumple estas exigencias. En el caso de este sistema de capas conocido, la capa de base dieléctrica se compone de SiO₂, de Al₂O₃, de SiON, de Si₃N₄ o de AlN o bien de una mezcla de al menos dos de estos materiales. Estos materiales no se pueden aplicar sobre el cristal de vidrio sin excepción más que a razón de una tasa de pulverización catódica relativamente baja y/o más que a refuerzo de un esfuerzo tecnológico relativamente elevado. Porque las instalaciones de revestimientos industriales funcionan, por razones económicas, a velocidades de desenfilado lo más elevadas posible, la capa de base no puede, por lo tanto, ser aplicada, en el caso de las instalaciones habituales, más que a razón de un espesor relativamente bajo. Un espesor más importante de la capa de base puede no obstante ser deseado como capa de interferencias para modificar la impresión coloreada del cristal de vidrio tanto en términos de reflexión del lado vidrio como en términos de transmisión.

40 Se conoce, a partir del documento de la solicitud de patente europea nº 0436045, también un sistema de capas capaz de curvarse y/o de tensión previa, que tiene una capa de cromo como capa de reflexión. En este caso, la capa de acabado se compone no obstante de una aleación de Al con Ti y/o de Zr.

45 Gracias a una capa de acabado de este tipo, la capacidad de reflexión elevada de la capa de cromo del lado de capa se pierde y la reflexión sobre el lado de vidrio alcanza como máximo un valor de 50%. La capa de base se compone en este caso de TiO₂, de Ta₂O₅, de ZrO₂, o de SiO₂. La capa de base debe, sin duda, en este caso, poder ser depositada a razón de un espesor tal que actúa como capa de interferencia que modifica el color, siendo el aumento de espesor de capa, en cambio, limitado para estos materiales por razones tecnológicas y económicas.

50 En el documento de solicitud de patente europea 0536607, se describen cristales de vidrio revestidos de aspecto metálico, cuyos revestimientos transparentes son también apropiados a un tratamiento térmico. La capa con las propiedades metálicas se compone no obstante en este caso de un compuesto metálico, a saber de un boruro metálico, de un carburo metálico de un nitruro metálico o de un oxinitruro metálico. Estos compuestos metálicos no poseen en reflexión luminosa el mismo brillo que las capas puramente metálicas. Sobre esta capa está dispuesta una capa de protección metálica, por ejemplo de cromo, que se oxida durante el tratamiento térmico. Los apilamientos de capas descritos en esta publicación son, en primer lugar, apilamientos de elevada transparencia y la utilización de la reflexión metálica sobre los dos lados de los cristales de vidrio por razones decorativas no desempeña ningún papel en el caso de estos apilamientos de capas.

55 Es deseable procurar que la impresión de color de la luz reflejada por la acción interferencial de la capa de base sea ajustable de manera específica, sin verse obligada desde este punto de vista a hacer proezas tecnológicas o a disminuir la velocidad de desenfilado del cristal de vidrio en una instalación de revestimiento que trabaja en continuo. Un apilamiento de capas de este tipo debería presentar una elevada resistencia a la corrosión (mecánica, química) y

una dureza elevada y debería conservar, después de un proceso de tratamiento térmico de tipo bombo, temple, recocido, sus propiedades, en particular una reflexión luminosa elevada y para el esencial neutro en color del lado de la capa y una transmisión que se sitúa en el ámbito comprendido entre 2 y 15%.

5 El objeto de la invención es indicar un apilamiento de capas mejorado del tipo citado al principio, que tiene una reflexión metálica elevada sobre los dos lados de los cristales de vidrio así revestidos.

Este objeto se soluciona según la invención gracias a las características de la reivindicación 1. Las reivindicaciones secundarias proporcionan perfeccionamientos ventajosos al objeto de la presente invención.

10 La capa de base dieléctrica se compone en consecuencia, al menos, de una capa parcial oxidada, cercana a la superficie del vidrio, que tiene un índice de refracción $\geq 2,0$, y de una capa parcial nitrurada contigua o no de la capa metálica.

15 Una capa de base a base simplemente de un óxido fácilmente pulverizable por pulverización catódica por sí sola no demostró validez, porque resultó que, en ese caso, la capa de cromo metálica se sometió a una modificación de color durante el tratamiento térmico o incluso se destruyó. Este riesgo es eliminado completamente por la formación de capas múltiples según la invención de la capa de base, durante la cual se dispone inmediatamente bajo la capa metálica, una fina capa parcial en nitruro metálico. Gracias a la disposición de la segunda capa parcial, contigua de la superficie del vidrio a base de un óxido metálico fácilmente pulverizable por pulverización catódica, que tiene un índice de refracción de al menos 2.0, no hay perturbación de la resistencia térmica del apilamiento de capas. El aspecto en reflexión luminosa (color, intensidad del color) de la luz reflejada se puede modificar de una manera simple en amplios límites. La velocidad de desenfilado de los cristales de vidrio a través de la instalación de revestimiento no debe, sin embargo, disminuirse sustancialmente. Capas parciales oxidadas de este tipo se pueden depositar sin problema a razón de un espesor que llega hasta 90 nm, de modo que se disponga de un juego considerable para el aspecto en reflexión luminosa que se puede obtener.

25 La capa parcial nitrurada de la capa de base dieléctrica se compone de Si_3N_4 y/o de A/N (que puede eventualmente contener elementos minoritarios (Al, Boro ...)) que son dopantes de los dianos y presenta una capa de al menos 10 nm. Las capas parciales oxidadas de la capa de base dieléctrica están o (son) a base de preferencia de SnO_2 y/o ZrO y/o de TiO_2 y/o Nb_2O_5 , y/o de ZrO_2 , y presenta(n) un espesor que va de 30 a 90 nm.

30 Se obtiene un brillo especialmente elevado de los cristales de vidrio revestidos gracias a la utilización de cromo puro para la capa metálica de reflexión elevada. Gracias a capas de cromo puras, se está en condiciones de llegar a grados de reflexión en el ámbito visible del espectro que llegan hasta 60%. Como aleaciones metálicas que contienen cromo son, no obstante, también apropiados aleaciones de CrAl que tienen 75-80% en peso de Cr, aleaciones de CrSi que tiene un 45-85% en peso de Cr y aleaciones de CrAlSi que tiene 70-80% en peso de Cr.

Como ejemplo, los modos operativos que permiten obtener capas de óxidos metálicos y las capas nitruradas son las siguientes:

- 35
- si el depósito es reactivo, a partir de la diana de metal bajo oxidada (caso de las capas metálicas), a partir de la diana de metal de Si (eventualmente dopada con Al o con Boro), o una diana bajo nitrurada (caso de las capas nitruradas)
 - si el depósito es no reactivo, se puede tratar de dianas cerámicas (caso de las capas metálicas), a partir de una diana nitrurada (caso de las capas nitruradas).

40 En un perfeccionamiento ventajoso de la invención, se dispone, sobre la capa de recubrimiento nitrurada del apilamiento de capas, una capa de protección gruesa de 1 a 3 nm en un metal o una aleación metálica como Zr, Ti, TiCr, ZrCr o TiNi. Esta capa de protección metálica se convierte, durante el tratamiento térmico, de tal manera para formar una capa de óxidos correspondiente.

45 Los apilamientos de capas según la invención se pueden aplicar sobre los cristales de vidrio como capas íntegras que se adhieren unas a otras sobre toda su superficie. Se pueden obtener efectos especialmente estéticos cuando el apilamiento de capas reflejantes se aplica sobre la superficie del vidrio como capa discontinua en forma de una decoración o de un motivo o si se imprimen algunos motivos o decoraciones por ejemplo hechas de un color que se debe cocer sobre el lado revestido del cristal de vidrio. El color que se debe cocer se puede recalentar a continuación del proceso de tratamiento térmico.

50 Ventajas y detalles suplementarios de la invención resultan de la descripción que sigue de tres ejemplos de realización, a los cuales se oponen dos ejemplos comparativos de acuerdo con el estado de la técnica.

Como ensayos destinados a la evaluación de la resistencia a la corrosión del apilamiento de capas, se efectuó el ensayo "a la niebla salina", de acuerdo con la norma ISO 9227, el ensayo " SO_2 " de acuerdo con la norma DIN 50018, el ensayo "de abrasión Taber", de acuerdo con la norma DIN EN 1096-1; - 2, el ensayo "al agua de sudación", de acuerdo con la norma DIN 50017 y el ensayo "Cass", de acuerdo con la norma ISO 9227. Las medidas

de la transmisión T_{vis} y de la reflexión R_{vis} , en el ámbito visible del espectro, así como de las coordenadas de color a^* y b^* , en vista de la determinación del color de reflexión, se efectuaron de acuerdo con la norma DIN 5033.

Ejemplo comparativo 1

5 En una instalación industrial de pulverización catódica, se procede al revestimiento, de acuerdo con el procedimiento de la pulverización catódica de asistencia magnética, de cristales de vidrio flotado, de espesor de 6 mm, que tiene las dimensiones superficiales de 6 x 3,21 m², con la ayuda del apilamiento de capas: vidrio - 10 nm de SiO₂ - 35 nm de Cr - 6 nm de Si₃N₄. Muestras recogidas a lo ancho de los cristales de vidrio dieron los valores de reflexión R_{vis} y los siguientes valores de transmisión T_{vis} :

	R_{vis} :		
10	- del lado de la capa		57,0%
	- del lado del vidrio		48,7%
	T_{vis} :		2,5%
	Color de reflexión (sistema laboratorio)		
	- del lado de la capa	a^*	- 0,36
15		b^*	1,43
	- del lado del vidrio	a^*	- 0,53
		b^*	0,32

Los colores de reflexión sobre el lado del vidrio y sobre el lado de la capa son casi idénticos, presentando el lado de la capa sin embargo una ligera coloración amarillenta, lo que se reconoce también en el valor positivo b^* de 1,43.

20 Los ensayos relativos a la resistencia a la corrosión y a la dureza de la capa dieron los siguientes resultados:

	Ensayo a la niebla salina:	conseguido
	Ensayo SO ₂ :	conseguido
	Ensayo de abrasión Taber:	conseguido
	Ensayo al agua de sudación:	conseguido
25	Ensayo Cass:	conseguido

Ejemplo comparativo 2

30 Sobre la misma instalación de pulverización catódica que la utilizada en el caso del ejemplo comparativo 1, se intentó proceder al revestimiento de los cristales de vidrio con la ayuda del mismo apilamiento de capas, no obstante con una capa de base de un espesor tal que el color de reflexión sobre el lado vidrio sea azul. Fue necesario, con este fin, aplicar la capa de base de SiO₂ a razón de un espesor de 100 nm. A pesar de la utilización de cátodos especiales en Si, sólo fue posible realizar la fabricación de la capa de base gruesa de 100 nm con la ayuda de una velocidad de desenfilado del cristal de vidrio sustancialmente reducido.

La medida de las propiedades ópticas dio los siguientes valores:

	R_{vis} :		
35	- del lado de la capa		57,3%
	- del lado del vidrio		28,3%
	T_{vis} :		3,0%

Color de reflexión (sistema laboratorio)

Del lado de la capa	a*	- 0,5
	b*	+ 1,5
Del lado del vidrio	a*	- 1,1
	b*	- 8,3

- 5 Con respecto al ejemplo comparativo 1, hay una fuerte disminución de la reflexión sobre el lado vidrio. La productividad por otro lado se reduce considerablemente durante el revestimiento. Se superaron todos los ensayos de corrosión y de dureza, por el contrario, sin problema, al igual que en el caso del ejemplo comparativo 1.

Ejemplo de realización 1

- 10 Sobre la misma instalación de pulverización catódica de gran tamaño, se realizó el apilamiento de capas según la invención siguiente: vidrio - 58 nm de SnO₂ - 17 nm de Si₃N₄ - 35 nm de Cr - 6 nm de Si₃N₄ - 2 nm de Zr. Se extrajeron distintas muestras de cristal de vidrio revestido sobre la anchura del cristal. Las muestras fueron sometidas a un tratamiento por vía térmica. La medida de las propiedades ópticas sobre las muestras tensadas de antemano dio los siguientes valores:

R_{vis}:

- 15 - del lado de la capa 57,4%
- del lado del vidrio 30,0%

T_{vis}: 3,5%

Color de reflexión (sistema laboratorio)

- 20 - Del lado de la capa a* 0,13
b* 4,03
- Del lado del vidrio a* - 0,01
b* - 0,96

- 25 Se superaron todos los ensayos de corrosión y de dureza sin problema. Sobre el lado de vidrio aparece un color de reflexión neutro y sobre el lado de la capa aparece una reflexión especialmente elevada que tiene un color amarillo caliente y agradable.

Ejemplo de realización 2

En el mismo ciclo de ensayos, se realizó, en condiciones de ensayo por otra parte idénticas, por colocación de un cátodo suplementario, el apilamiento de capas según la invención siguiente: vidrio - 42 nm de SnO₂ - 8 nm de ZrO - 17 nm de Si₃N₄ - 17 nm de Cr - 18,5 nm de Si₃N₄ - 2 nm de Zr.

- 30 Se determinaron las propiedades ópticas siguientes:

R_{vis}:

- del lado de la capa 38,4%
- del lado del vidrio 19,0%

T_{vis}: 14,0%

- 35 Color de reflexión (sistema laboratorio)

- Del lado de la capa a* - 0,39
b* 16,8
- Del lado del cristal de vidrio a* - 0,86
b* - 11,6

Se superaron todos los ensayos de corrosión y dureza sin problema. Sobre el lado vidrio, el color de reflexión es de un azul intenso, mientras que, sobre el lado de la capa, el color es amarillo. Un elemento de cristal de este tipo se puede utilizar como espejo semitransparente por ejemplo como puerta en vidrio íntegra, un lado que aparece en reflexión azul y el otro lado que aparece amarillo.

Ejemplo de realización 3

- 5 Sobre la instalación de pulverización catódica de gran tamaño, se preparó, en condiciones de ensayo por otra parte idénticas, el apilamiento de capas según la invención y se determinaron las propiedades de capas: vidrio - 56 nm de SnO₂ - 34 nm de Si₃N₄ - 35 nm de Cr - 6 nm de Si₃N₄ - 2 nm de Zr.

La determinación de las propiedades ópticas dio los siguientes valores:

	R _{vis} :		
10	- del lado de la capa		55,5%
	- del lado del vidrio		39,5%
	T _{vis} :		2,5%
	Color de reflexión (sistema laboratorio)		
	- Del lado de la capa	a*	0,13
15		b*	3,98
	Del lado del vidrio	a*	- 6,53
		b*	- 2,0

- 20 Se superaron todos los ensayos de corrosión y dureza sin problema. El elemento de vidrio aparece en reflexión sobre el lado vidrio, verde-azul y, sobre el lado de la capa, posee una elevada reflexión de color amarillento. Un elemento en vidrio de este tipo se puede utilizar por ejemplo, con el lado vidrio girado hacia el exterior, como elemento de fachada, el lado de la capa no teniendo que ejercer, en ese caso, ninguna función decorativa.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Substrato transparente que tiene un apilamiento de capas finas de reflexión metálica, de elevada resistencia térmica, en particular adaptado para ser tratado térmicamente (bombeado, temple, recocido), que comprende una capa de base dieléctrica, una capa metálica de reflexión elevada, de cromo o de una aleación metálica que contiene al menos 45% en peso de cromo, y una capa de recubrimiento nitrurada dieléctrica, caracterizado porque la capa de base dieléctrica se compone de capas múltiples, de al menos una capa parcial oxidada, contigua o no del substrato transparente, que tiene un índice de refracción $\geq 2,0$, y de una capa parcial nitrurada contigua de la capa metálica, presentando la capa parcial nitrurada un espesor de 10 nm y siendo a base de Si_3N_4 y/o AlN , y eventualmente elementos minoritarios.
- 10 2.- Substrato según la reivindicación 1, caracterizado porque la o las capa(s) parcial(es) oxidada(s) de la capa de base dieléctrica es (son) a base de SnO_2 y/o ZrO y/o de TiO_2 .
- 3.- Substrato según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque las capas parciales oxidadas de la capa de base dieléctrica presenta(n) un espesor en total de 30 a 90 nm.
- 15 4.- Substrato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la aleación que contiene el cromo es una aleación de CrAl que tiene 75-80% en peso de Cr , una aleación de CrSi que tiene 45-85% en peso de Cr o una aleación de CrAlSi que tiene 70-80% en peso de Cr .
- 5.- Substrato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la capa metálica de cromo o de una aleación de cromo presenta un espesor de 15 a 50 nm.
- 20 6.- Substrato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se dispone, sobre la capa de recubrimiento nitrurada, una capa de protección, gruesa de 1 a 3 nm, en un metal o una aleación metálica como Zr , Ti , TiCr , ZrCr o TiNi , que se convierte, después del tratamiento térmico del substrato así revestido, en una capa de óxidos correspondiente.
- 7.- Substrato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la capa de recubrimiento nitrurada es a base de Si_3N_4 y/o AlN y presenta un espesor de 6 nm.
- 25 8.- Substrato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el apilamiento de capas se aplica sobre el substrato como revestimiento continuo.
- 9.- Substrato según una cualquiera de la reivindicación 1 a 7, caracterizado porque el apilamiento de capas se aplica sobre el substrato como capa discontinua bajo la forma de una decoración o de un motivo.
- 30 10.- Substrato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el substrato así revestido es sometido por vía térmica a un tratamiento mecánico o químico.