

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 102**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07729735 .6**
- 96 Fecha de presentación: **31.05.2007**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2027076**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.02.2009**

54 Título: **Acristalamiento de baja emisividad**

30 Prioridad:
31.05.2006 EP 06114761

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.07.2012

73 Titular/es:
**AGC GLASS EUROPE
CHAUSSEE DE LA HULPE 166
1170 BRUXELLES (WATERMAEL-BOITSFORT),
BE**

72 Inventor/es:
**DECROUPET, Daniel;
DEPAUW, Jean-Michel y
NOVIS, Yvan**

74 Agente/Representante:
Ruo, Alessandro

ES 2 385 102 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

Acrislamiento de baja emisividad

5 **[0001]** La presente invención se refiere a acristalamientos de baja emisividad, es decir acristalamientos que presentan la propiedad de reflejar las radiaciones infrarrojas emitidas, por ejemplo, por el interior de las habitaciones y que limitan, por consiguiente, las pérdidas de calor.

10 **[0002]** La demanda de dichos acristalamientos está vinculada a menudo a la de disponer de una transmisión de luz lo más elevada posible. Las dos exigencias de baja emisividad y de fuerte transmisión conducen normalmente a soluciones opuestas en términos de estructura. Es necesario proceder a compromisos difíciles de establecer.

15 **[0003]** A estas exigencias se añaden las de disponer de acristalamientos tan neutros en color como sea posible y particularmente en reflexión. Finalmente, la producción debe seguir siendo lo más económica posible.

20 **[0004]** Para alcanzar estos resultados, la práctica más habitual es disponer de sistemas de capas finas que comprenden una o más capas capaces de reflejar las radiaciones infrarrojas. Los sistemas de este tipo comprenden, en general, una o más capas metálicas, particularmente capas de plata de varios nanómetros de grosor. Las capas deben ser lo suficientemente finas para no reducir de manera demasiado importante la transmisión de luz visible. El grosor debe ser también suficiente para obstaculizar la transmisión de los rayos infrarrojos, determinando el grosor directamente la fracción de estos que son, efectivamente, reflejados.

25 **[0005]** Los sistemas aplicados a los acristalamientos deben cumplir simultáneamente otras condiciones. En primer lugar, es necesario procurar que los sistemas resistan a las agresiones químicas o mecánicas a las que pueden estar expuestos. Las capas metálicas se depositan habitualmente sobre el sustrato de vidrio mediante técnicas de deposición al vacío de tipo pulverización catódica asistida por campo magnético, denominada más habitualmente "*magnetron sputtering*". Las capas obtenidas mediante estas técnicas ofrecen la ventaja de una gran regularidad de composición, de grosor y de estado de superficie. Éstas son, sin embargo, muy frágiles y deben estar protegidas por capas adicionales. Se utilizan de forma perfectamente tradicional capas dieléctricas transparentes, de óxidos y/o de nitruros y/o oxinitruros metálicos o también de mezclas de estos, que ofrecen la resistencia requerida.

30 **[0006]** Simultáneamente, las capas metálicas también deben estar protegidas de una posible difusión a partir del sustrato, difusión que modificaría de forma desfavorable las propiedades de la capa metálica reflectante. La naturaleza de las capas dieléctricas situadas entre el sustrato y la capa metálica es a menudo análoga a la de las capas situadas por encima de esta misma capa metálica. Se trata de óxidos y/o de nitruros y/o oxinitruros metálicos.

35 **[0007]** Tradicionalmente, la secuencia de las capas se compone de la siguiente manera:

vidrio/dieléctrico I/metal/dieléctrico II

40 comprendiendo cada uno de los dieléctricos I y II, generalmente, varias capas de diferente naturaleza.

45 **[0008]** Los dieléctricos entre los más utilizados son particularmente ZnO, TiO₂, SnO₂, Si₃N₄... y sus aleaciones. Estas capas dieléctricas ofrecen diversas propiedades ópticas y se distinguen también por sus condiciones de producción industrial.

[0009] Las estructuras más habituales integran también una capa particular entre el metal y el dieléctrico externo, capa que tiene por función proteger al metal, particularmente durante la deposición de la capa de este dieléctrico.

50 **[0010]** En efecto, generalmente, la formación de este dieléctrico se realiza de forma llamada "reactiva". En este modo de producción, el dieléctrico (óxido o nitruro) se constituye en el mismo momento de la deposición mediante reacción de vapor metálico emitido mediante bombardeo de un cátodo metálico, con la atmósfera a presión muy reducida en la que se realiza esta deposición, para un óxido, una atmósfera de oxígeno o de una mezcla gaseosa que contiene oxígeno. En estas condiciones, la capa metálica depositada se encuentra en contacto con esta atmósfera y puede alterarse en particular a causa de la fuerte reactividad del plasma.

55 **[0011]** Para una protección contra esta alteración, es habitual disponer directamente sobre la capa metálica que refleja los infrarrojos, una capa llamada "barrera" o también "sacrificial". Se trata de una capa de grosor muy reducido cuya función es prevenir una posible alteración de la capa metálica que refleja los rayos infrarrojos, particularmente durante deposiciones de las capas superiores.

60 **[0012]** La capa barrera se selecciona cuidadosamente tanto por su naturaleza como por su grosor. Para evitar que reduzca sensiblemente la transmisión de luz, es importante procurar que la capa barrera, por un lado, sea lo más fina posible y, por otro lado, que sea muy transparente al final del proceso de producción del apilamiento de múltiples capas.

[0013] Los sistemas tradicionales presentan, por consiguiente, la siguiente sucesión de capas:

Vidrio/dieléctrico I/metal/barrera/dieléctrico II

5 **[0014]** Las capas metálicas, como se ha indicado anteriormente, son las que reflejan de forma selectiva los rayos infrarrojos y que, por lo tanto, determinan la emisividad del conjunto. Aunque en la bibliografía se nombran diferentes metales, prácticamente todos los productos existentes utilizan capas a base de plata como metal reflectante, plata que puede comprender elementos “dopantes”. Ésta representa, en efecto, el mejor compromiso en términos de reflexión de los infrarrojos y de transparencia a las radiaciones en las longitudes de onda visibles y de neutralidad de color en transmisión y reflexión. En lo sucesivo, como medida de simplificación, la capa metálica se presentará sistemáticamente como una capa de plata.

15 **[0015]** Se han propuesto diferentes medios para procurar que estas capas de plata alcancen las mejores prestaciones. Pueden señalarse en particular las enseñanzas de la publicación US 5 110 662, que pertenece al solicitante, que muestra la influencia determinante de una capa de ZnOy dispuesta inmediatamente debajo de la capa de plata, y de grosor bien definido. Es preciso subrayar que esta idea se retoma, como variante, en cierto número de patentes o solicitudes de patente posteriores, tales como el documento WO 99/00528.

20 **[0016]** Se han formulado diversas hipótesis para explicar el mecanismo que hace que esta capa de ZnOy mejore en algunas condiciones, las propiedades de emisividad y de conductividad. Entre estas hipótesis, algunas se refieren por ejemplo a “la adhesión” de la plata a la capa dieléctrica, otras al hecho de que la presencia de ZnOy favorece la cristalización de la plata en sistemas que conducen a menos bordes de granos, etc.

25 **[0017]** La conductividad y, por consiguiente, la emisividad de las capas de plata depositadas en condiciones industriales han mejorado sensiblemente en el transcurso del tiempo, sin alcanzar los valores ideales de la plata metálica. La elección es, por supuesto, utilizar las capas que presentan la mejor conductividad y, por lo tanto, la mejor emisividad posible. A falta de disponer de capas de plata perfectas, solamente parecía que se podía obtener una mejora suplementaria de la emisividad mediante el aumento del grosor de la capa de plata.

30 **[0018]** Se sabe perfectamente que la emisividad decrece cuando el grosor de la plata aumenta. Sin embargo, las consecuencias de este aumento del grosor de la plata no son todas favorables. Aunque la transmisión de luz, en los límites de las variaciones habituales de grosor de la capa de plata, resulta relativamente poco afectada, la dificultad principal reside en la alteración significativa de las coloraciones inducidas particularmente en reflexión. Los acristalamientos en cuestión tienen tendencia a perder neutralidad.

35 **[0019]** Por esta razón particularmente, los inventores se han esforzado en mejorar aún más los sistemas de capas para llegar a acristalamientos cuya emisividad también sea reducida, mientras se conserva el máximo posible de transmisión de luz y una neutralidad de color aceptable.

40 **[0020]** Los inventores han demostrado que esta mejora podía proceder de la elección de la naturaleza de la capa barrera y de su modo de producción. Tal como se define en la reivindicación 1.

45 **[0021]** De acuerdo con la invención, la capa barrera utilizada está constituida por una capa de óxido o sub-óxido de titanio depositada a partir de cátodos de óxido de titanio conductor.

50 **[0022]** El uso de capas barrera de óxido de titanio es tradicional. Este óxido presenta la ventaja de una gran estabilidad y, debido a su elevado índice de refracción, minimiza la pérdida de transmisión de luz que resulta de la presencia de esta capa barrera. Éste se deposita tradicionalmente a partir de dianas metálicas y, generalmente, en una atmósfera prácticamente desprovista de oxígeno a excepción de trazas residuales después de la eliminación del aire ambiente.

55 **[0023]** La formación de una capa lo más transparente posible necesita un óxido prácticamente estequiométrico. Partiendo de una diana metálica, es necesario oxidar el metal en el momento de la deposición o posteriormente. La oxidación procedente de la reacción del metal previamente depositado mediante la reacción con la atmósfera oxidante que impera en el recinto durante las deposiciones posteriores de las capas dieléctricas superiores generalmente no es suficiente, incluso aunque la capa barrera sea muy poco gruesa. De ello resulta, en general, un debilitamiento de la transmisión de luz que puede ser del orden del 1 al 2% y una degradación de la emisividad.

60 **[0024]** Por otro lado, la utilización de dianas de óxido de titanio conductor se ha propuesto anteriormente para producir capas dieléctricas con propiedades ópticas “desreflectantes” en los apilamientos de capas. Esta aplicación pretendería sustituir a las técnicas que implican una deposición en condiciones esencialmente “reactivas”. En efecto, la deposición más habitual se obtiene a partir de dianas de titanio metálico en una atmósfera oxidante. La dificultad de esta técnica tradicional procede de la formación en la diana de un óxido aislante que conduce a velocidades de deposición muy lentas.

65 **[0025]** La utilización de dianas de óxidos llamadas “cerámicas”, permite librarse en parte de esta limitación, a

cambio de, sin embargo, algunas disposiciones específicas. Es necesario, particularmente, utilizar un óxido suficientemente conductor. El óxido estequiométrico no es prácticamente conductor y las proposiciones anteriores a este respecto han tenido como objetivo principal conseguir hacer cátodos conductores. Este es el caso en particular de la publicación EP 0 852 266 que propone utilizar óxidos sub-estequiométricos, particularmente de tipo TiOx. El óxido en forma pulverulenta se compacta y se reduce para otorgarle la conductividad requerida. Esta publicación prevé la utilización de estas dianas para la formación de capas de propiedad óptica con un fuerte índice.

[0026] De manera general, el desarrollo relativamente reciente de medios como los sistemas pulsados que permiten acelerar sustancialmente la velocidad de deposición a partir de dianas metálicas, ha hecho que el uso de las dianas cerámicas siga siendo relativamente discreto.

[0027] A partir de la experiencia, los inventores han demostrado que, para la producción de las capas barrera, la utilización de dianas cerámicas permite aproximar al máximo las condiciones favorables a la calidad de la capa de plata. El hecho de pulverizar a partir de un óxido de titanio conduce a una capa cuya oxidación está mejor controlada. La capa barrera obtenida puede estar mucho más próxima a la estequiometría sin riesgo de modificar la capa de plata. De esta manera, es posible a la vez reducir la pérdida de transmisión de luz procedente de esta capa barrera, y mejorar la propiedad de baja emisividad de la capa de plata para una misma cantidad de plata depositada. A la inversa, este resultado permite, para una misma eficacia como filtro de infrarrojos, reducir la cantidad de plata depositada y, como consecuencia, mejorar más la transmisión de luz y sobre todo controlar mejor las coloraciones en reflexión de los acristalamientos obtenidos.

[0028] La capa barrera de acuerdo con la invención es, preferiblemente, de grosor lo más reducido posible para limitar la absorción de luz al tiempo que protege convenientemente a la capa de plata subyacente. En la práctica, esta capa no es inferior a 1 nm.

[0029] Es preferible mantener el grosor inferior a 6 y, de forma aún más preferida, inferior a 5 nm.

[0030] Es posible disponer una capa de óxido de titanio cuyo grosor es superior al estrictamente necesario para cumplir el papel de barrera. En este caso, la capa de óxido de titanio desempeña simultáneamente el papel de un dieléctrico que interviene en las propiedades ópticas del ensamblaje como "desreflectante". En este papel, la capa de óxido de titanio es interesante por su elevado índice de refracción que permite limitar el grosor manteniendo una trayectoria óptica determinada. En esta hipótesis, la capa puede alcanzar o incluso superar los 10 nm.

[0031] Para procurar aproximar lo más posible la estequiometría cuando el cátodo conductor está constituido por un óxido sub-estequiométrico, la capa barrera de óxido de titanio se deposita en atmósfera ligeramente oxidante para compensar particularmente el déficit de oxígeno del material del cátodo utilizado. La atmósfera oxidante está constituida, ventajosamente, por una mezcla de gas inerte y de un gas oxidante.

[0032] En el control de la reacción intervienen diferentes factores. La proporción de cada uno de los constituyentes de la mezcla gaseosa, su naturaleza, pero también la presión total, los flujos gaseosos, la potencia eléctrica empleada, la configuración de la instalación, etc. Para presiones habitualmente empleadas en las instalaciones industriales que son del orden de $2 \text{ a } 10 \times 10^{-6}$ Torr y preferiblemente de $3 \text{ a } 6 \times 10^{-6}$ Torr, la mezcla comprende habitualmente como máximo el 20% de gas oxidante, generalmente como máximo el 10% y preferiblemente menos del 5% en las condiciones de potencia aplicadas habitualmente.

[0033] El oxidante puede estar constituido por oxígeno. El dióxido de carbono ha demostrado ser también un oxidante que permite un buen control de la reacción. Llegado el caso, el monóxido de carbono también puede servir como oxidante. Los óxidos de nitrógeno también son gases oxidantes utilizables.

[0034] El gas inerte más habitual para las instalaciones de deposición con plasma es el argón, pero también pueden utilizarse otros gases inertes en solitario o en mezcla.

[0035] La cantidad de gas oxidante está en función del modo de funcionamiento del cátodo. Se trata de establecer un compromiso entre la velocidad de deposición por un lado y el perfecto control de la reacción de oxidación por otro lado. A una cantidad muy reducida de oxidante, el cátodo funciona según el modo llamado "metálico". Aunque se trate de un cátodo de óxido de titanio, por analogía la terminología es la que se utiliza habitualmente para los modos "reactivos" con los cátodos metálicos. La velocidad de deposición puede ser elevada, pero la reacción se controla de forma menos cómoda. Si el contenido de oxidante es un poco menos elevado, la reacción en el cátodo puede conllevar una saturación que limita la capacidad de deposición de forma inapropiada. Siguiendo con la analogía, se cualifica entonces a este modo como "de óxido". Pero este modo no permite garantizar el mantenimiento de la calidad de la plata. Por esta razón la cantidad de oxidante debe seguir siendo limitada.

[0036] La elección de las proporciones de la mezcla permite establecer un funcionamiento que aúna la estabilidad y una velocidad de deposición suficiente, en un intervalo de proporción volumen/potencia suficientemente amplio para estar cómodamente controlado en las instalaciones industriales.

5 **[0037]** Los cátodos de óxido de titanio conductor están formados, ventajosamente, por compuestos sub-estequiométricos como se enseña, por ejemplo, en la patente mencionada EP 852 266. La falta de oxígeno en estos óxidos está preferiblemente limitada a la que es necesaria para que los cátodos sean suficientemente conductores y permiten una velocidad de deposición adecuada. El grado de sub-oxidación se sitúa preferiblemente de modo que el óxido responda a la fórmula TiO_x , con $1,5 < x < 1,95$ y más preferiblemente $1,7 < x < 1,9$.

[0038] Los cátodos de óxido de titanio también pueden contener dopantes particularmente capaces de contribuir a la conducción. Son dopantes, por ejemplo, aluminio o silicio.

10 **[0039]** Las condiciones de formación de las capas barrera de acuerdo con la invención permiten preservar bien las propiedades de la capa de plata, y minimizar la absorción de luz vinculada a la propia barrera. La absorción de luz por la capa barrera es, en todos los casos, inferior al 1%. Habitualmente permanece inferior al 0,5%, y en las condiciones preferidas es inferior al 0,3%.

15 **[0040]** Cuando se utiliza simultáneamente la capa de óxido de titanio como capa barrera y como capa "óptica", y cuando, por consiguiente, el grosor es superior a 5 nm o incluso superior a 6 nm, es particularmente deseado limitar la absorción de luz de la capa que aumenta con este grosor. La deposición puede realizarse en condiciones diferentes según si esto concierne a la fracción de la capa inmediatamente en contacto con la capa de plata o si se trata de la fracción más distante de esta capa de plata. Esta última fracción es, ventajosamente, perfectamente estequiométrica para estar prácticamente desprovista de absorción de luz. Como se ha indicado anteriormente, la parte en contacto con la plata debe salvaguardar en primer lugar a la capa de plata frente a cualquier alteración y debido a esto esta parte puede no ser perfectamente estequiométrica.

20 **[0041]** El empleo de una capa cuya naturaleza está adaptada en función de su grosor necesita disposiciones particulares, por ejemplo en la circulación de los flujos gaseosos y en la disposición del o de los cátodos de óxido de titanio en una o más zonas de la instalación, correspondiendo cada zona habitualmente a condiciones determinadas de deposición particularmente condiciones de atmósfera. De acuerdo con los fabricantes de estas instalaciones, las zonas comprenden, cada una, uno o más cátodos.

30 **[0042]** En la práctica, por ejemplo, cuando la capa de óxido de titanio solamente tiene un papel de barrera, realizándose la deposición en condiciones muy ligeramente oxidantes, es posible reunir en la misma zona de la instalación el cátodo de plata y el de óxido de titanio. En el caso de una deposición más gruesa de óxido de titanio, para acentuar el carácter oxidante de las condiciones de deposición, al menos en una parte de la capa, puede realizarse la deposición a partir de varios cátodos sucesivos de óxido de titanio que operan en condiciones, particularmente de atmósfera, diferentes. En este caso, los cátodos de óxido de titanio sucesivos pueden situarse en zonas distintas, un cátodo en la misma zona que el cátodo de plata, el o los otros cátodos en una zona aguas abajo, o incluso estos cátodos de óxido de titanio todos en una o más zonas aguas abajo de la zona que comprende el cátodo de plata.

40 **[0043]** Ya sea la capa solamente de barrera o tenga también un papel óptico, se prefiere proceder a la deposición a partir de un solo cátodo. Cuando la capa es relativamente gruesa (del orden de una decena de nanómetros) y se deposita esta capa a partir de un solo cátodo, sería ventajoso poder constituir de una capa lo más transparente posible para limitar la absorción, y por lo tanto oxidar completamente la capa. Pero al hacer esto se correría el riesgo de alterar la capa de plata. Por consiguiente, la elección de un solo cátodo conduce también a depositar un óxido que no es perfectamente estequiométrico. Pero la utilización de una capa con fuerte índice de refracción, y la limitación de grosor que conlleva este índice son más que suficientes para mantener la absorción global a niveles muy reducidos.

50 **[0044]** Como se ha indicado anteriormente, los acristalamientos de baja emisividad de acuerdo con la invención comprenden, además, muy ventajosamente una capa de óxido de zinc bajo la capa de plata, y en contacto directo con esta última. El sistema de capas presenta, por lo tanto, la siguiente estructura:

Vidrio/dieléctrico I/ZnOy/Ag/TiOz/dieléctrico II

55 **[0045]** En la que TiOz designa la barrera eventualmente ligeramente sub-estequiométrica.

60 **[0046]** El óxido de zinc, ZnOy, es a su vez estequiométrico o ligeramente sub-estequiométrico. La capa de zinc cuyo papel, como se ha establecido anteriormente, es mejorar las características de la capa de plata es, ventajosamente, de grosor relativamente limitado. Ésta es preferiblemente de 3 a 10 nm, y de forma particularmente preferida de 4 a 8 nm. Un grosor más importante no aporta mejora suplementaria de la capa de plata. Un grosor demasiado importante puede incluso perjudicar a estas propiedades debido al cambio eventual de estructura de la capa de plata que puede acompañar a este aumento de grosor. Se ha constatado, en efecto, más allá de cierto grosor una tendencia al crecimiento del óxido de zinc en forma "columnar" que ofrece manifiestamente un soporte menos regular para la capa de plata.

65 **[0047]** Los reglamentos relativos a los acristalamientos aislantes requieren prestaciones en materia de emisividad

cada vez más exigentes. A título indicativo para un acristalamiento constituido por dos láminas de vidrio y por un espacio entre estas láminas lleno de un gas aislante la demanda actual es obtener un coeficiente U como máximo igual a $1,1 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$. Estos valores para un gas aislante que comprende al menos el 85% de argón necesitan una emisividad del orden de 0,038 o menos. La práctica es prever un conjunto de capas sobre una de las dos láminas de vidrio, comprendiendo este conjunto preferiblemente solamente una capa de plata.

[0048] Dado que los usuarios demandan, simultáneamente, una transmisión de luz elevada y una neutralidad de color en reflexión, las capas de plata al igual que las capas dieléctricas están contenidas en límites extremadamente precisos.

[0049] Como se ha indicado anteriormente, la capa de plata es la que determina primero la emisividad. Para alcanzar los valores necesarios, esta capa incluso optimizada por el uso de una barrera de acuerdo con la invención debe presentar cierto grosor. De acuerdo con las aplicaciones de los acristalamientos, la cantidad de plata por unidad de superficie utilizada se sitúa entre 80 y 150 mg/m^2 . Para las aplicaciones propiamente de acristalamiento aislante, la cantidad de plata se sitúa entre 100 y 140 mg/m^2 .

[0050] En las condiciones de la invención para las cantidades de plata indicadas anteriormente, los acristalamientos ofrecen ventajosamente una emisividad que no supere 0,04, y preferiblemente que no supere 0,038. En las mejores disposiciones, los acristalamientos de acuerdo con la invención tienen una emisividad que sigue siendo inferior o igual a 0,035.

[0051] De forma notable los valores de emisividad indicados anteriormente se obtienen para cantidades de plata que siguen siendo inferiores a los considerados habitualmente como necesarios para alcanzar estas prestaciones. Una manera de expresar esta aptitud consiste en medir el producto de la cantidad de plata por unidad de superficie y de la resistencia expresada en Ω/\square . Cuanto menor sea este producto mejor será el conjunto considerado. A título indicativo de acuerdo con la invención para cantidades de 135 mg/m^2 el producto es, como máximo, igual a 440 e incluso, como máximo, igual a 410 y puede ser tan reducido como 370. En otras palabras, la capa de plata empleada en las condiciones de la invención presenta una conductividad y, por lo tanto, una emisividad particularmente favorables.

[0052] En las cifras indicadas anteriormente, es preciso remitirse a un aparato determinado para la medición de las resistencias. La experiencia muestra diferencias sensibles de valores de acuerdo con los aparatos utilizados. El aparato utilizado es un "Stratometer 500" de la compañía Nagy.

[0053] Este resultado permite mejorar las prestaciones para una cantidad de plata dada, o minimizar la cantidad de plata necesaria para alcanzar un rendimiento requerido.

[0054] Las cantidades de plata por unidad de superficie conciernen a la capa de plata supuesta única. Es posible sustituir esta capa por dos capas distintas separadas por una o varias capas dieléctricas. En la práctica, la división de la capa de plata, multiplicando las interfaces, no es la solución de mejor rendimiento para la obtención de la mejor emisividad. Puede ser necesario, para una misma emisividad, aumentar ligeramente el grosor total. Consistiendo la solución en utilizar dos capas de plata en lugar de una, abre diferentes posibilidades en lo que concierne al ajuste de los sistemas interferenciales con las capas dieléctricas, para mejorar la neutralidad de color particularmente en reflexión. En la medida en que el control de la neutralidad de coloración puede obtenerse sin dividir la capa de plata, esta solución se prefiere, ya que permite asegurar una transmisión de luz más elevada y una mejor selectividad.

[0055] Los valores de emisividad más satisfactorios pueden alcanzarse sin degradar la transmisión de luz. Esto para una lámina de vidrio "float" transparente de 4 mm de grosor cuya transmisión propia es del 90%, se establece ventajosamente con un sistema de capas de acuerdo con la invención a valores que no son inferiores al 83% y ventajosamente no inferiores al 84% y que pueden alcanzar y superar el 86%.

[0056] Los valores indicativos de transmisión de luz dados anteriormente son los de sistemas depositados sobre vidrios transparentes ordinarios. Valores más elevados son accesibles cuando las deposiciones se realizan sobre vidrios llamados "extra-transparentes". Es posible, entonces, aumentar la transmisión del 1 al 2% y, para los vidrios más transparentes, el 2,5%.

[0057] Para alcanzar estos valores de transmisión es necesario limitar la reflexión en el visible mediante una selección apropiada de las capas "desreflectantes" situadas por encima y por debajo de la capa de plata aparte de las capas barrera y de ZnOy ya detalladas. Simultáneamente la elección de estas dos capas, naturaleza y grosor, debe permitir mantener a los acristalamientos en condiciones de neutralidad de colores exigida por los usuarios, particularmente la neutralidad en reflexión. En las coordenadas colorimétricas CIELAB esto corresponde a los valores a^* y b^* cercanos a cero. También son aceptables valores negativos, en particular para b^* . Estos otorgan al acristalamiento un matiz azul para los valores negativos de b^* , o un matiz verde para los valores negativos de a^* . A la inversa, se procuran evitar valores positivos de a^* , que conducirían a matices púrpura y parduscos.

[0058] La neutralidad de los acristalamientos depende de la elección de las combinaciones de capas. Las capas

que constituyen los conjuntos en cuestión intervienen para formar un sistema interferencial que permite eliminar la mayor parte de las longitudes de onda no deseadas. La eliminación de estos colores sigue un mecanismo bien conocido en este campo. La dificultad es combinar a la vez las exigencias colorimétricas con las vinculadas a las condiciones "básicas": transmisión de luz elevada y emisividad muy baja.

5 **[0059]** Los sistemas interferenciales que permiten "neutralizar" el color en reflexión conducen a disponer al menos una capa de índice de refracción relativamente elevado bajo la capa de plata, aparte de la capa de óxido de zinc en cuestión por encima, y capas de índice de refracción más reducido por encima de la capa barrera situada sobre la capa de plata.

10 **[0060]** La elección de las capas dieléctricas, no solamente debe corresponder a las condiciones de índice que permiten reducir lo máximo posible la reflexión en el visible, sin alterar la neutralidad, ya sea en reflexión o en transmisión, pero también esta elección de las capas debe conducir a una absorción lo más reducida posible. Estas capas también deben ser perfectamente compatibles con las capas con las que están en contacto, y sobre todo ser relativamente fáciles y económicas de producir a nivel industrial en las instalaciones tradicionales.

15 **[0061]** El filtro óptico constituido por la capa de plata y el conjunto de las capas dieléctricas requiere cierta trayectoria óptica, dicho de otro modo cierto valor del grosor geométrico (e) de cada capa multiplicado por el índice (n) de esta capa (en). Para los grosores de plata considerados de acuerdo con la invención, las trayectorias ópticas del conjunto de las capas situadas respectivamente debajo, y por encima de la plata, son de 50 a 90 nm por debajo, y de 70 a 110 nm por encima. Preferiblemente, estas trayectorias ópticas que permiten alcanzar la neutralidad tanto en reflexión como en transmisión, son de 55 a 80 nm debajo de la plata, y de 75 a 100 nm por encima de la plata.

20 **[0062]** Los dieléctricos situados debajo de la plata aparte de la capa de ZnOy son ventajosamente capas de óxido o de nitruros o de oxinitruros de titanio, de zirconio, capas de bismuto o de aleaciones de titanio y de aluminio o de silicio. El óxido de titanio es ventajoso debido a su índice de refracción elevado y a su gran transparencia.

25 **[0063]** El óxido de titanio puede depositarse a partir de cátodos de óxido conductor, como se ha expuesto anteriormente a propósito de la capa barrera. Las capas de óxido de titanio obtenidas de esta manera, incluso aunque presenten un déficit de oxígeno, que conlleva cierta absorción de luz, siguen teniendo un buen rendimiento debido a su grosor más reducido que compensa esta ligera absorción.

30 **[0064]** El óxido de titanio obtenido presenta un índice de refracción para una longitud de onda de 550 nm, que habitualmente no es superior a 2,6, y se sitúa generalmente entre 2,30 y 2,5 de acuerdo con las condiciones de deposición, obteniéndose los índices más elevados para las velocidades de deposición también más elevadas.

35 **[0065]** Los índices de refracción de las otras capas son: para el óxido de zinc, que incluso contiene una reducida proporción de aluminio, del orden de 1,9 a 2; el del óxido de zirconio es próximo a de 2,1 a 2,2. Para los óxidos mixtos a base de titanio y de otro metal, el índice depende de la proporción de este último contenido en la aleación. Las aleaciones preferidas presentan un índice comprendido entre 2,1 y 2,3 que corresponde, para una aleación a base de titanio y de aluminio por ejemplo, a porcentajes de aluminio que pueden llegar hasta el 50% de aluminio, y que se sitúan preferiblemente entre el 10 y el 30% en peso en la diana, proporción que sigue siendo casi la misma en la capa depositada.

40 **[0066]** El sistema interferencial puede comprender, evidentemente, varias capas distintas debajo de la plata. Un sistema preferido está constituido por:

Vidrio/TiOw/ZnOy/Ag/TiOz/.....

45 en el que TiOw designa un óxido o sub-óxido de titanio que no es necesariamente idéntico al de la capa barrera indicado como anteriormente TiOz.

50 **[0067]** Para constituir un filtro interferencial satisfactorio, los dieléctricos situados por encima de la capa barrera forman de forma tradicional un conjunto que, además las propiedades que conducen al establecimiento del filtro interferencial, ofrece una protección conveniente de la capa de plata tanto desde el punto de vista químico como mecánico.

55 **[0068]** Para su comodidad de deposición asociada a una buena transmisión de luz, las capas dieléctricas preferidas situadas por encima de la plata son a base de óxidos de zinc, de estaño, de indio, de mezclas de estos óxidos o de nitruros o también de oxinitruros tales como los de silicio o de aluminio así como sus mezclas.

60 **[0069]** Es habitual combinar, llegado el caso, varias capas de naturalezas diferentes para tener en cuenta las especificidades de cada una. De este modo, el óxido de zinc ampliamente utilizado debido a su formación relativamente fácil, presenta el inconveniente de ofrecer una reducida resistencia química debido a la estructura "columnar" que tiende a desarrollar cuando su grosor es suficiente. Este crecimiento columnar facilita la penetración de la humedad y de los agentes químicos en el interior de la capa en dirección de la capa de plata.

[0070] Por esta razón, si el uso de una capa de zinc es habitual, ésta se asocia generalmente a una capa sensiblemente más “compacta” que plantea un obstáculo a los agentes químicos. Una capa a base de óxido de estaño o de óxido de indio, eventualmente dopado o incluso una capa de nitruro de silicio se introduce ventajosamente en el sistema de capas situadas por encima de la plata.

5 [0071] Una combinación particularmente ventajosa está constituida por el conjunto siguiente situado por encima de la plata:

Vidrio/.../Ag/TiOz/ZnO/SnO₂...

10 [0072] Otra combinación ventajosa de acuerdo con la invención comprende la siguiente secuencia por encima de la capa de plata:

Vidrio/.../Ag/TiOz/Si₃N₄.....

15 [0073] El sistema de capas de los acristalamientos de acuerdo con la invención también puede recibir una capa superficial seleccionada para ofrecer particularmente una gran resistencia mecánica. Anteriormente se propusieron capas de óxido de titanio con este fin. Éstas pueden utilizarse en el marco de los acristalamientos de acuerdo con la invención. Sin embargo, el elevado índice de las capas de óxido de titanio hace que sea preferible sustituirlas por otras capas, en particular capas de óxido de silicio que, además de su dureza, tienen un índice muy reducido que contribuye a la disposición del sistema interferencial apropiado.

20

[0074] Teniendo la capa superficial dura esencialmente un papel de protección mecánica, su grosor está limitado al que se muestra eficaz en este campo. El grosor no será por regla general, superior a 15 nm. Si se selecciona el óxido de silicio, la dificultad de producción de este tipo de capa conduce preferiblemente a no superar un grosor de 12 nm.

25

[0075] Para responder a las exigencias de los usuarios, es conveniente mejorar no solamente la emisividad manteniendo la transmisión de luz, también es preciso que los acristalamientos de acuerdo con la invención sigan siendo neutros en particular en reflexión.

30

[0076] Una lámina de vidrio de acuerdo con la invención comprende un conjunto de capas tal y como se ha indicado anteriormente, y cuyos grosores respectivos de plata y de los dieléctricos se seleccionan de tal manera que los valores de las coordenadas colorimétricas CIELab bajo el iluminante D65 se establecen en reflexión en:

35

$$-4 < a^* < 3 \text{ y } -17 < b^* < -5$$

y preferiblemente en:

40
$$-3 < a^* < 2 \text{ y } -13 < b^* < -8.$$

[0077] En transmisión, la buena renderización de los colores es capital. Por esta razón es necesaria una neutralidad más estricta. Preferiblemente, los grosores de plata y de los dieléctricos, se seleccionan de tal modo las coordenadas colorimétricas en el sistema CIELab en transmisión se establecen en:

45

$$-4 < a^* < 0 \text{ y } b^* < 4$$

y preferiblemente:

50
$$-3 < a^* < 0 \text{ y } b^* < 3.$$

[0078] El punto importante para la luz transmitida es que no presente una coloración amarilla pronunciada, dicho de otro modo, que b^* no sea demasiado positivo.

55 [0079] La invención también se refiere a los acristalamientos dobles constituidos con ayuda de dos láminas de vidrio de las que una lleva el conjunto de las capas indicadas anteriormente. En estos acristalamientos dobles, las capas se disponen ventajosamente en posición 3 de acuerdo con la designación tradicional, es decir sobre la lámina de vidrio en contacto con la atmósfera interna y sobre la cara de ésta en el interior del doble acristalamiento. Los acristalamientos dobles de acuerdo con la invención responden ventajosamente a las condiciones de neutralidad obtenidas como anteriormente ajustando los grosores de las capas en los límites indicados a propósito de las características de emisividad y de transmisión de luz, de modo que las coordenadas colorimétricas en reflexión exterior en el sistema CIELab se establecen en:

60

65
$$-3 < a^* < 1 \text{ y } -8 < b^* < 0$$

y preferiblemente:

$$-2 < a^* < 0 \text{ y } -7 < b^* < -2$$

5 **[0080]** Mediante la elección de la naturaleza y del grosor de las capas dieléctricas situadas por debajo y por encima de la plata, los acristalamientos dobles de acuerdo con la invención presentan también ventajosamente para dos láminas de vidrio de "float" transparentes de 4 mm de grosor, cuya transmisión sin capa se establece en el 82%, una transmisión de luz que no es inferior al 73%, y preferiblemente no inferior al 75%. La transmisión para estos acristalamientos dobles puede ser ventajosamente superior al 76% y puede elevarse por encima del 78% para las cantidades de plata menos importantes en las horquillas indicadas anteriormente. Como se ha indicado anteriormente, estos valores pueden aumentar mediante la utilización de vidrios "extra-transparentes".

10 **[0081]** Para ilustrar las ventajas procuradas por el empleo de la invención, se depositan sistemas de capas sobre láminas de vidrio transparente de 4 mm de grosor cuya transmisión propia es del 90%.

15 **[0082]** Sobre estos vidrios se deposita una capa de óxido de titanio TiOw a partir de cátodos cerámicos. La capa de óxido de titanio es de 20 nm. A continuación se deposita una capa de ZnOy de 4 nm de grosor mediante deposición reactiva a partir de un cátodo de zinc. Sobre la capa de óxido de zinc se aplica una capa de plata depositada en atmósfera de argón.

20 **[0083]** Sobre esta base común se procede a la deposición de una capa barrera de acuerdo con las diferentes vías indicadas a continuación. El conjunto se recubre con una capa de ZnO seguida por una capa de SnO₂, totalizando las dos capas un grosor de 47 nm.

25 **[0084]** La secuencia completa es, por lo tanto:
Vidrio/TiOw/ZnOy/Ag/barrera/ZnO/SnO₂

30 **[0085]** La deposición de la capa barrera se realiza en primer lugar a partir de una diana de titanio metálica en atmósfera de argón. La capa barrera es de 2,5 nm. En este caso, la capa de plata es de 135 mg/m².

[0086] Las propiedades de este acristalamiento en forma de doble acristalamiento que aísla el sistema de capa que está aplicado en posición 3, conduce a las siguientes propiedades:

TL	74,7
ε	0,038
calidad	445

35 **a* -0,1 b* -6,9**

[0087] En el mismo ensamblaje se realiza la deposición de la capa barrera de acuerdo con la invención a partir de un cátodo cerámico de TiOx (x es 1,82), en una atmósfera de argón/oxígeno a razón del 1% de oxígeno. La capa barrera tiene un grosor de 3,5 nm. La capa de plata es de 131 mg/m². Las propiedades son entonces de:

TL	76,2
ε	0,037
calidad	420

40 **a* -0,1 b* -5,7**

45 **[0088]** Se constata, en las condiciones de la invención, una disminución de la emisividad y un aumento de la transmisión, aunque la cantidad de plata sea inferior a la del ejemplo de referencia anterior, y que la capa barrera sea un poco más grueso.

[0089] Siempre en el mismo ensamblaje, la barrera se deposita a partir del cátodo de TiOx anterior, en una atmósfera de argón/dióxido de carbono a razón del 2% de dióxido de carbono. La capa barrera tiene un grosor de 3 nm. La capa de plata es de 126 mg/m². Las propiedades son:

TL	76,9
ε	0,034
calidad	375

50 **a* -0,3 b* -6,**

55 **[0090]** La emisividad y la transmisión de luz son aún mejores que anteriormente y esto para una cantidad de plata menor.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Acristalamiento de baja emisividad que comprende, sobre una lámina de vidrio, un conjunto de capas finas formadas mediante deposición al vacío asistida por magnetrón, conjunto que comprende al menos una capa metálica que refleja los rayos infrarrojos, dispuesta entre una o más capas dieléctricas situadas entre la capa metálica y la lámina de vidrio por un lado y sobre la capa metálica por otro lado, estando la capa metálica revestida por una capa barrera protectora, constituida por una capa de óxido o sub-óxido de titanio, depositada en una atmósfera a presión reducida débilmente oxidante constituida por una mezcla de gas inerte y de gas oxidante a partir de un cátodo de óxido de titanio conductor, presentando la atmósfera en el recinto de deposición un contenido de gas oxidante que no es superior al 20%, y manteniéndose la presión en el recinto de deposición de $2 \text{ a } 10 \times 10^{-6}$ Torr.
- 10 2. Acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el cátodo de óxido de titanio conductor está constituido por un óxido TiOx con $1,5 < x < 1,95$ y preferiblemente $1,7 < x < 1,9$.
- 15 3. Acristalamiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la absorción de luz propia de la barrera es inferior al 1% y preferiblemente inferior al 0,5%.
- 20 4. Acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la capa barrera se deposita en una atmósfera compuesta por una mezcla de un gas inerte y de dióxido de carbono.
5. Acristalamiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa barrera presenta un grosor de al menos 1 nm.
- 25 6. Acristalamiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa barrera presenta un grosor que no es superior a 6 y preferiblemente no superior a 5 nm.
- 30 7. Acristalamiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa metálica es una capa de plata uniformemente aplicada a razón de 80 a 150 mg/m².
- 35 8. Acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la capa barrera se deposita sobre una capa de plata metálica uniformemente aplicada a razón de 100 a 140 mg/m².
9. Acristalamiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa metálica se deposita sobre una capa de óxido o sub-óxido de zinc cuyo grosor está comprendido entre 3 y 10 nm.
- 40 10. Acristalamiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la emisividad es, como máximo, igual a 0,04 y preferiblemente, como máximo, igual a 0,038.
- 45 11. Acristalamiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa metálica es una capa de plata como máximo de 135 mg/m², el producto de este valor por el de la resistencia expresado en ohmios al cuadrado, es como máximo igual a 420 y preferiblemente como máximo igual a 410.
12. Acristalamiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que para una lámina de vidrio "float" transparente de 4 mm de grosor, de transmisión de luz propia igual al 90%, la transmisión de la lámina revestida con estas capas presenta una transmisión de luz al menos igual al 83%, y preferiblemente superior al 84%.
- 50 13. Acristalamiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 12, en el que la naturaleza y los grosores de las capas de los dieléctricos se seleccionan de modo que la trayectoria óptica del conjunto de las capas situadas debajo de la plata sea de 50 a 90 nm, y la de las capas situadas por encima de la plata sea de 70 a 110 nm.
14. Acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la trayectoria óptica del conjunto de las capas situadas debajo de la plata es de 55 a 80 nm, y la de las capas situadas por encima de la plata de 75 a 100 nm.
- 55 15. Acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la naturaleza y los grosores de las capas de los dieléctricos se seleccionan de modo que el color en reflexión expresado en coordenadas CIELab sea tal que: $-4 < a^* \leq 3$ y $-17 < b^* \leq -5$.
- 60 16. Acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el que la naturaleza y los grosores de las capas de los dieléctricos se seleccionan de modo que el color en reflexión sea: $-3 < a^* \leq 2$ y $-13 < b^* \leq -8$.
17. Acristalamiento que comprende dos láminas de vidrio, estando una de ellas constituida de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, encerrando el espacio dispuesto entre las dos láminas de vidrio una atmósfera constituida por al menos el 85% de argón.