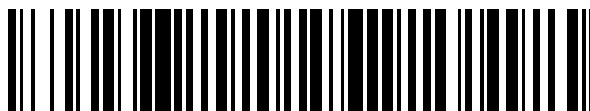


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 218**

51 Int. Cl.:

**G02B 5/22** (2006.01)

**B05D 5/06** (2006.01)

**B32B 7/10** (2006.01)

**F21V 9/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2003 E 03797786 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2013 EP 1546771**

54 Título: **Reducción del riesgo de rotura de capas ópticas de nitruro de titanio**

30 Prioridad:

**20.09.2002 US 251248**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**14.10.2013**

73 Titular/es:

**SOLUTIA SINGAPORE PTE. LTD. (100.0%)  
101 Thomson Road, No. 14-01 United Square  
Singapore 307591, SG**

72 Inventor/es:

**WOODARD, FLOYD E. y  
DAI, YISHENG**

74 Agente/Representante:

**COBO DE LA TORRE, María Victoria**

**ES 2 425 218 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

Reducción del riesgo de rotura de capas ópticas de nitruro de titanio

5 **Ámbito técnico**

(0001) La invención se refiere de forma general a métodos y sistemas para recubrir un sustrato flexible para conseguir las propiedades ópticas deseadas y concretamente para reducir el riesgo de rotura de un revestimiento de nitruro de titanio.

10 **Estado de la técnica anterior**

(0002) Un amplio rango de recubrimientos de capa única y superposición de capas múltiples se aplica para alumbrar elementos transmisivos o reflectivos con la intención de proporcionar las propiedades ópticas deseadas. Por ejemplo, la protección solar que incrementa el nivel de confort en el interior de una casa, edificio o automóvil puede ser obtenida proporcionando el recubrimiento apropiado de una capa única o múltiple a lo largo de las ventanas de la estructura. Un recubrimiento que proporciona una protección solar se define como uno que tiene una transmisividad relativamente baja tanto en el rango visible (400 a 700 nm) como en el rango infrarrojo próximo (700 a 2100 nm). En comparación, la selectividad de longitud de onda se define refiriéndose a las transmisividades relativas en las porciones visible e infrarroja próxima del espectro solar.

(0003) Es conocido en la técnica el uso de capas de nitruro de metal en aplicaciones de control de energía de ventanas. Se han identificado específicamente capas aisladas de nitruro de titanio, nitruro de zirconio y nitruro de hafnio. Como se manifiesta en la patente estadounidense número 6,188,512 de Woodard et al., el nitruro de titanio es particularmente atractivo, ya que los revestimientos de nitruro de titanio tienen las propiedades deseadas respecto a la estabilidad química y selectividad de longitud de onda. La estabilidad química de capas de nitruro de titanio está bien establecida en la técnica. Revestimientos de nitruro de titanio son más transmisivos en la porción visible ( $T_{VIS}$ ) que en la porción infrarroja próxima, de manera que la selectividad de longitud de onda es mayor que 1. La patente Woodard et al. describe una ejecución en la que capas de nitruro de titanio están formadas en lados opuestos de un sustrato concreto, aumentando significativamente la proporción de la medida de transmisión de longitud de onda de 550 nm a la transmisión de longitud de onda de 1500 nm. Woodard et al. (WO 01/90638 A1) manifiesta un recubrimiento de protección solar, aislado termalmente, reductor del deslumbramiento, anti reflector formado por dos capas en un sustrato. La primera capa es nitruro de titanio. La segunda capa es un material dieléctrico que tiene un alto índice refractivo, como nitruro de silicón. PET (polietileno tereftalato) puede ser usado como sustrato. Además, la patente JP 61 055603 de Tetsuo manifiesta un espejo infrarrojo reflector que tiene dos capas en un sustrato. Una primera capa, que consiste en uno de entre cromo, titanio, cobalto y níquel o una mezcla de los mismos, está formada en el sustrato. Una segunda capa, que consiste en TiN está dispuesta en el revestimiento de la primera capa. Preferentemente, el espesor del revestimiento de la primera capa dividido por el espesor del revestimiento de la segunda capa es de una relación entre uno y diez.

(0004) Recubrimientos ópticos de capa única o capas múltiples que incluyen nitruro de titanio pueden ser formadas directamente en un sustrato de cristal o pueden ser formadas en un sustrato polimérico que es posteriormente aplicado al cristal. La patente estadounidense Nr. 6,114,043 de Joret describe una superposición de capas que está formada en un sustrato de cristal que pretende ser usado como una ventana para un edificio o un automóvil. La superposición de capas puede ser un recubrimiento de protección solar de tres capas que está aplicado directamente al cristal. La primera de las tres capas es la capa de nitruro de titanio. La segunda capa está formada sobre la capa de nitruro de titanio como una capa de nitruro de silicón que tiene cantidades controladas de oxígeno y carbono. Entonces, se forma una capa de oxocarburo de silicón para proporcionar la capa más exterior de la superposición de capas. Las tres capas están formadas usando técnicas de pirólisis de fase de gas. La patente Joret determina que una función de la capa central es proteger la capa de nitruro de titanio cuando el sustrato de cristal es posteriormente cortado y tratado con calor para doblar o endurecer el cristal recubierto. De este modo, si el cristal recubierto se dobla para proporcionar la forma del parabrisas de un tipo concreto de automóvil, la capa central proporcionará protección a la capa de nitruro de titanio durante el proceso en que se dobla.

(0005) Las capas de nitruro de titanio son particularmente susceptibles de daño cuando las capas están formadas a lo largo de la superficie de un sustrato flexible. En la patente arriba mencionada de Woodard et al., el nitruro de titanio se deposita en polietileno tereftalato (PET). Una red de PET puede ser recubierta y luego cortada sistemáticamente para proporcionar las formas deseadas para recubrir las diversas ventanas de un automóvil, por ejemplo. Sin embargo, recubrimientos de nitruro de titanio son revestimientos cerámicos en tensión compresiva. Como resultado, los problemas ocurren en recubrimientos que tienen una capa de nitruro de titanio. En particular, cuando un sustrato polimérico es doblado, el nitruro de titanio tiene tendencia a romperse. Las roturas a menudo crean una forma de serpentina, de modo que podemos referirnos a la rotura como "camino de gusano". El espesor de la capa de nitruro de titanio afecta a la susceptibilidad de la capa a la hora de romperse. Una capa delgada de nitruro de titanio es menos probable que se rompa. Como por ejemplo, si una capa de nitruro de titanio que tiene un espesor de 7.4 nm es capaz de proporcionar un  $T_{VIS}$  del sesenta por ciento, la capa es menos probable que se rompa, comparada con una capa de 20.4 nm que proporciona un  $T_{VIS}$  del treinta y cinco por ciento.

(0006) Es necesario un medio para reducir la susceptibilidad de una capa de nitruro de titanio a la rotura de tensión, mientras se mantienen los beneficios de recubrimientos basados en nitruro de titanio, tales beneficios como los relacionados con la selectividad de longitud de onda y la resistencia química.

## 5 Resumen de la invención

(0007) La invención está definida en las reivindicaciones 1ª, 9ª y 13ª, respectivamente. En las reivindicaciones dependientes se exponen ejecuciones concretas.

10 (0008) La estabilidad estructural de recubrimiento óptico basado en nitruro de titanio en un sustrato generalmente transparente queda reforzada proporcionando una capa de retraso del daño entre el sustrato y una capa de nitruro de titanio. El espesor de la capa de nitruro de titanio se selecciona primeramente para lograr las propiedades ópticas deseadas, tales como control solar, mientras que el espesor de la capa de retraso del daño se selecciona primeramente para conseguir las propiedades mecánicas deseadas. La capa de retraso del daño está formada de un metal grisáceo. El metal grisáceo preferible es de níquel cromo. La tendencia a romperse de la capa de nitruro de titanio puede ser reducida además, exponiendo el sustrato, como por ejemplo un sustrato flexible polimérico, a una preincandescencia de plasma y /o usando un lubricante en el lado del sustrato flexible polimérico en el que están formados el metal grisáceo y el recubrimiento óptico basado en nitruro de titanio.

20 (0009) En la ejecución de control solar, la capa de nitruro de titanio puede definir un recubrimiento óptico de una única capa teniendo una transmisividad de luz visible ( $T_{VIS}$ ) dentro del rango del diez al sesenta por ciento. La capa de retraso del daño y la capa de nitruro de titanio están depositadas sobre un sustrato polimérico flexible, como por ejemplo una red de PET. Preferentemente, ambas capas están formadas por deposición pulverizada. El metal grisáceo puede ser seleccionado de al menos uno del grupo consistente en níquel, cromo, titanio, wolframio, zirconio, hafnio, tantalio, niobio, hierro, vanadio y molibdeno así como aleaciones, tales como Monel, Inconel y acero inoxidable. Los ensayos prueban que un material preferido es el níquel cromo.

30 (0010) Se comprenden menos de la totalidad de las dinámicas que reducen la tendencia del nitruro de titanio de romperse bajo la presión del sustrato cuando se usa la capa intermedia de metal grisáceo. Como el metal grisáceo es más maleable que la capa de nitruro de titanio, el metal grisáceo puede aligerar un poco de la presión ejercida sobre la capa de nitruro de titanio cuando se flexiona el sustrato. Asimismo, como el metal grisáceo reduce la transmisión de luz, la capa de nitruro de titanio puede ser reducida en espesor mientras que el recubrimiento óptico se mantiene en el nivel de objetivo de  $T_{VIS}$ . Para obtener un nivel de objetivo  $T_{VIS}$  con un único material, una capa de nitruro de titanio tendría que ser aproximadamente tres veces más espesa que una capa de níquel cromo. Por lo tanto, el uso de níquel cromo para formar la capa de retraso del daño permite que se reduzca la capa de titanio nitrato a un espesor que es menos susceptible de rotura. También se cree que la capa de níquel cromo sirve como una primera capa y mejora la adhesión de la capa de nitruro de titanio al sustrato polimérico.

40 (0011) La preincandescencia de plasma que se usa para mejorar la estabilidad estructural del recubrimiento a base de nitruro de titanio puede ser ejecutada en un ámbito en el cual el gas de combustión sea de una o una combinación de argón, oxígeno o nitrógeno. Tratamientos de preincandescencia de plasma de sustratos poliméricos aumentan la adhesión generando grupos funcionales deseados o simplemente aumentando la dureza de la superficie. Uno o ambos de estos aspectos pueden reducir la tendencia de capas de nitruro de titanio pulverizado a romperse y desadherirse cuando el sustrato es doblado.

45 (0012) Es conocida la aplicación de lubricantes a sustratos para aumentar la adhesión de tintas, colorantes o similares al sustrato. Un lubricante es un recubrimiento químico que proporciona un grado elevado de dureza de la superficie a PET y sustratos similares. Un lubricante es definido como un aditivo que se provee principalmente para reducir el coeficiente de fricción de un sustrato. Lubricantes para sustratos de poliéster son conocidos en la técnica. Como ejemplo, esferas de cristal pueden ser añadidas a un sustrato de poliéster o pueden recubrir el sustrato para crear una superficie texturada. En relación con la presente invención, el lubricante se emplea para reducir la tendencia a romperse de la capa de nitruro de titanio pulverizada depositada.

55 (0013) Una ventaja de la invención es que la estabilidad estructural del recubrimiento óptico basado en nitruro de titanio para un sustrato transparente se refuerza significativamente. En ejecuciones en las que nitruro de titanio es usado como un recubrimiento de control solar de una única capa de un sustrato flexible, es menos probable que se produzcan "caminos de gusano" sobre la flexura del sustrato. Consecuentemente, se reducen los defectos de ámbito de un producto de control solar.

## 60 Breve descripción de los dibujos

(0014) Fig. 1 es una vista en perspectiva de una ejecución de un recubrimiento basado en nitruro de titanio que tiene una capa de retraso del daño de acuerdo con la invención.

65 (0015) Fig. 2 es una vista lateral de sección del elemento óptico de la Fig. 1.

(0016) Fig. 3 es una vista lateral del elemento óptico de la Fig. 2 adherido a cristal.

(0017) Fig. 4 es una vista lateral de una segunda ejecución del elemento óptico adherido al cristal.

(0018) Fig. 5 es una vista esquemática de un aparato pulverizador para fabricar los elementos ópticos de las Fig. 1-3.

5

### Descripción detallada

(0019) De acuerdo con las Fig. 1 y 2, se describe un elemento óptico 10 con referencia a una posible ejecución de la invención. El elemento óptico ilustrado y descrito está considerado como la ejecución preferente. Sin embargo, la invención puede ser usada con otros recubrimientos ópticos basados en nitruro de titanio que son susceptibles de romperse.

10

(0020) El elemento óptico 10 incluye un sustrato 12, que puede ser un sustrato flexible para la fijación a una ventana, como por ejemplo un parabrisas de un automóvil o una ventana de una casa o edificio de oficinas. En tanto que no están mostradas en Fig. 1 y 2, el sustrato puede ser en forma de red antes de que las capas sean aplicadas al sustrato. Un material de sustrato aceptable es PET.

15

(0021) En la Fig. 1, sólo se muestra el sustrato 12 intacto. Las series de elementos de recubrimiento 14, 16 y 18 tienen progresivamente porciones mayores que han sido eliminadas para el fin de la ilustración. Consecuentemente, la superficie superior 20 del sustrato 12 se muestra como expuesta en una esquina. El elemento óptico incluye un lubricante 14 en la superficie superior 20. Los lubricantes son conocidos por las patentes estadounidenses nº 5,278,221 de Siddiqui y 4,302,506 de Heberger que presentan lubricantes para sustratos de poliéster, como PET. En la patente de Siddiqui, el lubricante se describe como una adición de esferas de cristal y una adición de sílice pirogénico. Las esferas de cristal tienen una distribución de tamaño de partícula y una cantidad que son seleccionadas para mejorar el coeficiente dinámico de fricción del revestimiento de poliéster, mientras que el sílice pirogénico se usa para cambiar el coeficiente estático de fricción. Los lubricantes han sido aplicados a sustratos poliméricos con el fin de aumentar la adhesión de tintas, colorantes y semejantes a los sustratos. En comparación, el lubricante 14 de las Fig. 1 y 2 se usa para controlar la rotura por tensión de una capa de nitruro de titanio 18.

20

25

30

(0022) Entre el lubricante 14 y la capa de nitruro de titanio 18 hay una capa de retraso del daño 16. La capa de retraso del daño está formada de un metal grisáceo. En la ejecución preferente, el metal grisáceo es de al menos un material del grupo consistente en níquel, cromo, titanio, wolframio, zirconio, hafnio, tantalio, niobio, vanadio y molibdeno. En la ejecución preferible, el metal grisáceo es níquel cromo. También en la ejecución preferible, el espesor de la capa de metal grisáceo 16 está en el rango entre 1nm y 20nm. El espesor del metal grisáceo se selecciona principalmente para conseguir propiedades mecánicas deseables para continuar reduciendo la tendencia a romperse de la capa de nitruro de titanio 18. Sin embargo, las propiedades ópticas del elemento óptico compuesto 10 tienen que ser consideradas al seleccionar el espesor óptimo de la capa de metal grisáceo. Para aplicaciones de la invención como recubrimiento de control solar, el  $T_{VIS}$  para el elemento óptico debería estar en el rango de entre diez y sesenta por ciento. Si el valor de  $T_{VIS}$  es relativamente alto (ejemplo,  $T_{VIS}$  = sesenta por ciento), el espesor de la capa de nitruro de titanio será de menos de 10nm, de manera que el asunto referente a la rotura por presión es menos severo. Sin embargo, para capas de nitruro de titanio que tienen un espesor mayor que 10 nm, los beneficios de la capa de metal grisáceo son particularmente relevantes. En la ejecución preferible, la capa de metal grisáceo de níquel cromo se usa para capas de nitruro de titanio que tienen un espesor en el rango de entre 10 nm a 50 nm. Ha sido determinado que el espesor de una capa de níquel cromo debería ser de al menos cinco por ciento del espesor de la capa de nitruro de titanio.

35

40

45

(0023) El metal grisáceo, y concretamente níquel cromo, se selecciona para la capa de retraso del daño por su capacidad de proporcionar un reflejo relativamente bajo y la tendencia de adherirse bien con sustratos poliméricos. Es decir, que la capa de retraso del daño está designada para cooperar mecánicamente con el sustrato y la capa de nitruro de titanio, más que para cooperar ópticamente con la capa de nitruro de titanio de la misma manera que un recubrimiento convencional antireflectivo, en el cual capas sucesivas tienen una relación de cuarto de longitud de onda-cuarto de longitud de onda (QQ) con un objetivo de longitud de onda del recubrimiento. La capa de metal grisáceo 16 reduce la tendencia de que aparezcan caminos de gusanos dentro de la capa de nitruro de titanio 18 cuando el sustrato 12 está doblado. Además, para mejorar la adhesión de la capa de nitruro de titanio al sustrato, una capa de níquel cromo es más maleable que el nitruro de titanio, de manera que puede aliviar algo de la presión ejercida sobre la capa de nitruro de titanio cuando el sustrato es doblado.

50

55

(0024) El lubricante 14 se muestra como una capa separada, pero puede ser integrada dentro del sustrato 12. Por ejemplo, si el sustrato está formado de PET, pueden ser añadidas partículas al PET polimérico, para sobresalir de la superficie del sustrato. El lubricante fue descubierto para reducir la tendencia del nitruro de titanio a romperse o desadherirse del sustrato. El grado elevado de dureza de la superficie mejora la adhesión de las capas al sustrato.

60

(0025) Una tercera contribución para aumentar la estabilidad de la capa de nitruro de titanio 18 se proporciona usando una preincandescencia de plasma. Gases de combustión aceptables incluyen argón, oxígeno, nitrógeno y combinaciones de argón, oxígeno y nitrógeno. En semejantes tratamientos en sustratos poliméricos 12 es conocido que se incrementan la adhesión generando grupos funcionales deseados o aumentando la dureza de la superficie. El aumento de la adhesión reduce las tendencias de recubrimientos pulverizados de romperse y

65

desadherirse cuando el sustrato polimérico 12 es doblado.

(0026) En la Fig. 3, el elemento óptico se muestra adherido al elemento de cristal 22. Adhesivos sensitivos de presión (PSA) pueden ser usados para adherir el elemento óptico al elemento de cristal, que puede ser el parabrisas de un automóvil o la ventana de un edificio o casa. Un segundo sustrato PET 26 es unido a la capa de nitruro de titanio 18 mediante un adhesivo laminado 28. Una o más capas protectoras 30 pueden ser usadas en el exterior de la secuencia de sustratos y capas para aumentar la durabilidad de la configuración. Como una posibilidad, las capas protectoras pueden incluir una capa de recubrimiento duro y una capa lubricante. La capa lubricante puede ser un fluorocarbón que tenga una energía de superficie baja y que tenga propiedades de antifricción para facilitar la limpieza y la resistencia a arañarse. La capa de recubrimiento duro puede ser un recubrimiento duro basada en sílice, un recubrimiento duro de siloxano, un recubrimiento duro de melamina, un recubrimiento duro acrílico o un material similar. Semejantes materiales tienen usualmente índices refractivos de entre 1.40 y 1.60. Un rango aceptable de espesor es de entre  $1\mu\text{m}$  a  $20\mu\text{m}$ . No mostrado en la Fig. 3, cada superficie de los dos sustratos PET 12 y 26 pueden incluir una capa de recubrimiento duro.

(0027) Una primera capa delgada puede ser usada para fomentar la adhesión de las capas pulverizadas a la capa de recubrimiento duro, si es que se usa una. La primera capa puede ser un metal o semiconductor que experimenta una conversión, como oxidación, deposición posterior, para proporcionar un material inorgánico sustancialmente transparente, sustancialmente incoloro. Ejemplos de primeros materiales útiles incluyen silicón, titanio, cromo y níquel. Preferentemente, la capa primera tiene un espesor de menos de 50 Å.

(0028) Refiriéndonos ahora a la Fig. 4, se muestran los mismos componentes que en la Fig. 3, pero el orden de los dos sustratos PET 12 y 26 ha sido invertido. Como en la Fig. 3, capas de recubrimiento duro, capas de fomento de la adhesión y capas de lubricantes pueden ser añadidas sin desviarse de la invención.

(0029) Otras modificaciones de la ejecución de la Fig. 3 pueden ser realizadas sin desviarse de la invención. Por ejemplo, en vez de una configuración de níquel cromo/ nitruro de titanio formada en un sustrato, cada uno de los sustratos 12 y 26 pueden tener capas de níquel cromo y nitruro de titanio, con las configuraciones de níquel cromo y nitruro de titanio intercalado entre los sustratos cuando un adhesivo de laminación es usado para unir los dos laminados.

(0030) La Fig. 5 muestra un aparato pulverizante de recubrimiento de red continua 38 que puede ser usado para formar el elemento óptico 10 de las Fig. 1 y 2. El sistema de recubrimiento de red incluye una cámara vacía 40 que es evacuada aplicando presión negativa a una línea de evacuación 42. La cámara contiene un mecanismo de activación para mover una lámina de materia de sustrato flexible 12 pasadas un par de estaciones de pulverización de magnetrón 44 y 46. Los componentes para activar la red incluyen un rodillo de alimentación 50, ruedas locas 52, 54, 56, 58, 60, 62 y 64, y rodillos reguladores 66. La red del material del sustrato pasa alrededor de un tambor de rueda loca enfriado 68.

(0031) Un par de monitores 70 y 72 pueden ser usados para determinar las propiedades ópticas de la red antes de la aplicación de recubrimientos, mientras un segundo par de monitores 74 y 76 determina las propiedades ópticas siguiendo la aplicación de recubrimientos. Las propiedades ópticas del asunto variarán según el objetivo de la aplicación. El aparato pulverizador 38 está configurado para posibilitar deposiciones de pulverización simultáneas y seriales de capas en la red 12, usando el magnetrón catódico separado de las estaciones 44 y 46.

(0032) Cuando la red de material de sustrato 12 es rotado entorno a la circunferencia del tambor 68, el sustrato primeramente encuentra una estación de preincandescencia 78. Como se indicó previamente, un tratamiento de preincandescencia de un sustrato polimérico aumentará la adhesión de capas depositadas posteriormente en el sustrato generando grupos funcionales deseados o simplemente aumentando la dureza de la superficie. La estación 44 puede ser usada para depositar la capa de retraso del daño 16. El lubricante 14 se introduce preferentemente antes de que la red 12 esté montada dentro del aparato de pulverización 38. La segunda estación 46 se usa para depositar la capa de nitruro de titanio 18. Múltiples capas pueden ser formadas por una misma estación meramente disponiendo múltiples pases.

(0033) El control y supervisión del aparato pulverizador 38 se logra usando equipo y sensores que son estándar en una máquina de recubrimiento de este tipo. Un controlador de flujo másico 80 se usa para regular el flujo de gas dentro del par de estaciones 44 y 46. Un controlador de moción de carrete 82 regula la tensión, la velocidad y la distancia de la red 12 mientras se mueve a través del aparato 38. Uno o más proveedores de energía 84 AC (de corriente alterna) o DC (de corriente continua) proveen con energía a las dos estaciones. Un sistema de supervisión óptico 86 se usa para determinar las propiedades ópticas del material de red sobre una región espectral de 400 nm a 2000 nm. El sistema de supervisión óptico está conectado a los cuatro monitores 70, 72, 74, y 76. Un proveedor de energía de preincandescencia 88 controla la operación de la estación de preincandescencia 78.

(0034) Se realizaron experimentos para determinar los beneficios de las técnicas indicadas arriba para reducir la tendencia de dañarse del nitruro de titanio, cuando un sustrato que tiene un recubrimiento de nitruro de titanio es doblado. Antes del experimento que se muestra en la tabla 1, se descubrió que un recubrimiento de  $\text{TiN}_x$  con un valor de  $T_{\text{VIS}}$  del sesenta por ciento era mucho menos probable que se rompiera que un recubrimiento de  $\text{TiN}_x$  con

un valor de  $T_{VIS}$  del treinta y cinco por ciento. Este es un resultado directo de la diferencia de los espesores. El recubrimiento con el valor de  $T_{VIS}$  del sesenta por ciento era de aproximadamente 7.4 nm de espesor, mientras el recubrimiento con un valor de  $T_{VIS}$  del treinta y cinco por ciento era aproximadamente de 20.4 nm. Para proporcionar la suficiente información respecto a las tendencias de rotura de los recubrimientos, las diez muestras identificadas en la tabla 1 tienen un objetivo de transmisividad de luz visible del treinta y cinco por ciento. Los valores de  $T_{VIS}$  en la tabla 1 todos exceden este valor como objetivo ya que  $T_{VIS}$  fue originalmente medido in situ, pero las grabaciones estaban basadas en medidas hechas después de que las muestras fueron eliminadas de la cámara vacía, de forma que se produjo alguna oxidación.

TABLA 1								
Mues- tra #	Descripción	TiN espesor en nm	NiCr espesor en nm	% NiCr espesor	$T_{VIS}$	$T_{SOL}$	Selec- tividad	Evaluación de gusano
1	NiCr/TiN; 2.0x Velocidad de línea; lado del lubricante	10.2	3.12	31%	38.7	30.8	1.26	1
2	NiCr/TiN; 1.5x Velocidad de línea; lado del lubricante	13.6	2.08	15%	38.3	30.0	1.28	1.5
3	NiCr/TiN; 1.2x Velocidad de línea; lado del lubricante	17.0	1.04	6%	38.2	27.6	1.38	2.5
4	TiN sólo; lado del lubricante	20.4	0.00	0%	38.6	26.8	1.44	3.5
5	NiCr/TiN; 2.0x Velocidad de línea; lado vacío	10.2	3.12	3.12%	38.4	30.4	1.26	2
6	NiCr/TiN; 1.5x Velocidad de línea; lado vacío	13.6	2.08	15%	37.9	28.5	1.33	3
7	NiCr/TiN; 1.2x Velocidad de línea; lado vacío	17.0	3.12	6%	37.8	27.1	1.39	4
8	TiN sólo; lado vacío	20.4	0.00	0%	37.9	26.1	1.45	5
9	NiCr sólo; lado vacío	0.0	6.31	100%	39.3	36.6	1.07	0
10	TiN <sub>x</sub> sólo; lado vacío; no preincan- descencia	20.4	0.00	0%	36.8	25.6	1.44	7

10 (0035) Las diez muestras se obtuvieron usando un aparato pulverizante 38 como muestra la Fig. 5. En semejante aparato, el tambor 68 está enfriado con agua para prevenir distorsión térmica de la red del sustrato polimérico 12. El sistema de supervisión óptica 86 usó los monitores 70, 72, 74 y 76 para supervisar ópticamente la transmisión ultravioleta, visible e infrarroja y el reflejo en la red. Sin ser mostrado en la Fig. 5, el aparato estaba también  
15 equipado con un monitor de resistencia de lámina sin contacto para determinar la conductibilidad del recubrimiento

pulverizado. Para los experimentos, el aparato 38 estaba equipado con una preincandescencia de plasma DC en la estación de preincandescencia 78, un magnetrón catódico DC en la estación 44, y un magnetrón catódico dual AC en la siguiente estación 46. Cada fuente de plasma fue situada en una mini cámara separada que aislaba el entorno de gas local para cada plasma. Una biela de combustión de aluminio fue usada como cátodo en la preincandescencia de plasma. Un objetivo de níquel cromo fue equipado en el magnetrón DC, mientras objetivos de titanio fueron instalados en el magnetrón dual AC.

(0036) Capas de nitruro de titanio fueron depositadas para las varias muestras de la tabla 1 con un flujo de gas de nitrógeno de circuito cerrado, controlado por ordenador basado en la intensidad de emisión de plasma a 450 nm. Con el flujo de argón preparado como es requerido para obtener 3 milli Torr de presión (por ejemplo, 93 SCCMs) y la energía situada en 5kW, la intensidad de emisión de PEM estaba situada en 10 voltios. El punto de ajuste del voltaje PEM fue entonces reducido, causando que el circuito de control añadiera nitrógeno al plasma de titanio. Cuando el nitrógeno fue añadido, la línea de velocidad de la red fue ajustada para mantener una transmisión de luz visible de aproximadamente treinta y cinco por ciento. El punto de ajuste de PEM fue bajado para obtener la mínima resistencia de lámina. Este punto de ajuste PEM preferible correspondía a un revestimiento depositado con un contenido de nitrógeno apropiado para maximizar la selectividad de longitud de onda.

(0037) Debe ser indicado que a pesar de los esfuerzos realizados para minimizar gases de oxígeno del entorno, en todos los recubridores de red de vacío prácticos, se produce alguna incorporación de oxígeno dentro de la capa de nitruro de titanio. En la práctica, lo que se deposita es realmente oxinitruro de titanio. Sin embargo, si se incorpora excesivo oxígeno dentro del recubrimiento de nitruro de titanio, la selectividad de longitud de onda es afectada de forma desfavorable. Se cree que la relación de presión parcial de oxígeno a nitrógeno durante el proceso de pulverización debería de ser de menos de 0.5 para asegurar una capa de  $TiO_xN_x$  con una selectividad de longitud de onda adecuada.

(0038) El material de sustrato 12 usado en el experimento de la tabla 1 era un sustrato PET de 1 mil, con un lado deslizante (por ejemplo, un lado que tenga un lubricante) y un lado vacío.

(0039) Para explicar mejor el proceso experimental, se ofrecen descripciones detalladas de la fabricación de las muestras 6 y 8. Para la muestra 8 una única capa de  $TiN_x$  fue formada en la parte vacía del sustrato PET. La línea de velocidad fue situada en 12.76 mm/segundo. La preincandescencia DC fue operada con un flujo de aire de 35SCCMs y una corriente de 200 mA para obtener una presión de 29 milli Torr y un voltaje de 1500 voltios. Los objetivos de titanio AC fueron energizados a 5.2 kW con 87 SCCMs de argón y 15.2 SCCMs de  $N_2$  para obtener una presión de mini cámara de 3.16 milli Torr. El punto de ajuste de voltaje PEM era 5.7 voltios. La transmisión de luz visible in situ era de treinta y cinco por ciento.

(0040) Referente a la muestra 6, la muestra se hizo incrementando la línea de velocidad y la corriente de preincandescencia usada en la muestra 8 en 1.5 veces. Entonces, NiCr (80/20 aleación) fue añadido para obtener una transmisión de luz visible in situ global del treinta y cinco por ciento. La línea de velocidad fue situada a 19.14 mm/segundo. La preincandescencia DC fue operada con un flujo de aire de 42.3 SCCMs y una corriente de 300mA para obtener una presión de 33 milli Torr y un voltaje de 1500 voltios. Los objetivos de titanio AC fueron energizados a 5.2 kW con 87 SCCMs de argón y 15.2 SCCMs de  $N_2$  para obtener una presión de mini cámara de 3.16 milli Torr. El punto de ajuste de voltaje PEM era 5.7 voltios. El objetivo de NiCr magnetrón DC fue energizado a 0.35 kW con 28.5 SCCMs de argón añadidos para obtener una presión de 3.18 milli Torr.

(0041) En todas las muestras de la tabla 1, el tamaño del objetivo de NiCr era de 15.75 inches (400 mm) por 5.25 inches (133.55 mm). Cada uno de los objetivos de titanio era de 15.625 inches (396.8 mm) por 3.25 inches (82.5 mm).

## Medidas de las muestras

(0042) El espesor de recubrimientos de  $TiN_x$  y NiCr para las muestras de la tabla 1 fueron determinadas situando la energía de cada cátodo de las estaciones 44 y 46 de la Fig. 5 en un valor fijo, luego anotando la transmisión de luz visible obtenida en diferentes velocidades de línea. Posteriormente, la velocidad de línea se reduce a un valor muy bajo (por ejemplo, 0.5 mm/segundo) y una franja de cinta fue colocada en el sustrato de PET y recubierta. La cinta fue retirada del sustrato de PET y la altura de paso del recubrimiento fue medido usando un rugosímetro disponible comercialmente. Como  $1/velocidad$  de línea varía linealmente con la densidad óptica (donde la densidad óptica es  $-\log$  (transmisión de luz fraccional)), la correspondencia del espesor del recubrimiento a varias transmisiones de luz puede ser calculada.

(0043) Después de que las muestras estuvieron preparadas, se requirió un método de prueba para determinar las tendencias de los recubrimientos a romperse o a formar caminos de gusano. Para esta prueba, una muestra de 6 inch por 14 inch (muestra de 152.4 mm por 355.6 mm) fue agarrada a cada extremo en dirección longitudinal. Mientras la muestra se mantuvo sin apretar, un extremo fue rotado a noventa grados respecto del otro. La muestra fue entonces tensada. Este procedimiento se repitió cinco veces. La muestra fue inspeccionada mientras era iluminada por una lámpara de proyector de diapositivas. A cada muestra se dio una evaluación numérica que dependía del número y tamaño de los caminos de gusano que eran detectados. A una muestra sin caminos de gusanos se le daba una evaluación de "0", mientras que a la peor muestra se le daba una evaluación de "7". Como

se muestra en la tabla 1, a la muestra de sólo níquel cromo (80/20 aleación) (por ejemplo muestra 9) se le daba la evaluación de 0, mientras que la muestra sin preincandescencia de sólo  $TiN_x$  recibía la evaluación de 7. Medidas relativas a propiedades ópticas y solares fueron obtenidas usando dispositivos disponibles comercialmente y métodos conocidos.

5

### Resultados de las muestras

(0044) En la sección de descripción de la tabla 1, la referencia de 2.0x velocidad de línea se refiere a una superposición en la que después de que la capa de  $TiN_x$  fue sintonizada a una transmisión del treinta y cinco por ciento, la velocidad de línea fue aumentada por un factor de dos y el níquel cromo fue añadido como requerido para volver a una medida de  $T_{VIS}$  de aproximadamente treinta y cinco por ciento. Los espesores de capa son mostrados en la tabla.

10

15

20

(0045) Los valores de  $T_{VIS}$  y  $T_{SOL}$  (transmisividad solar) fueron determinados diez meses después de que las muestras fueran preparadas. Uno de los parámetros incluidos en la tabla 1 es la selectividad. Tal y como se usa en la tabla, la selectividad se refiere al valor  $T_{VIS}$  dividido por el valor  $T_{SOL}$ . Una selectividad más alta significa que el recubrimiento transmite preferiblemente más luz visible que luz infrarroja próxima. Ésta es generalmente una propiedad preferida para elementos ópticos que están recubiertos para proporcionar protección solar y que son entonces aplicadas al cristal de una ventana. De los datos de la tabla 1, se puede ver que efectivamente hay muchos factores que afectan a la tendencia del recubrimiento a formar caminos de gusanos. Esta tendencia es reducida añadiendo la capa de metal grisáceo (níquel cromo) entre el sustrato y el nitruro de titanio, tratando con preincandescencia de plasma el sustrato y depositando el recubrimiento en el lado deslizante del sustrato. De todos estos, lo más eficaz previniendo contra caminos de gusanos es añadir la capa inferior de metal grisáceo.

25

30

(0046) Otro factor importante a ser considerado es la selectividad. La obtención de una selectividad alta es uno de los beneficios de usar nitruro de titanio, comparado con simples metales. A medida que el contenido de níquel cromo de las muestras de la tabla 1 aumenta, la selectividad disminuye. La cantidad de níquel cromo debería ser limitada a la requerida para obtener la resistencia adecuada a la generación caminos de gusanos. En la ejecución preferible, la selectividad es mayor de 1.15. Basándose en los resultados del experimento, el espesor de la capa base del metal grisáceo debería estar en el rango de 1 nm a 20 nm y el espesor de la capa de nitruro de titanio debería estar en el rango de 10 nm a 50 nm.



**REIVINDICACIONES**

1ª.- Un método para la disposición de una protección solar (12, 16, 18, 22) para control solar que comprende:

5 disposición de un sustrato flexible (12) que tiene una primera superficie (20);  
 disposición de una capa de retraso del daño (16) en la primera superficie mencionada (20) para proteger un  
 recubrimiento óptico (18) formado posteriormente, siendo la mencionada capa de retraso del daño (16) un metal  
 grisáceo;  
 10 disposición del recubrimiento óptico mencionado (18) como estructura basada en nitruro de titanio que tiene una  
 capa de nitruro de titanio (18) en un lado de la mencionada capa de retraso del daño (16) opuesta al mencionado  
 sustrato flexible (12), formando un sustrato flexible recubierto; y  
 fijando el mencionado sustrato recubierto flexible a un sustrato rígido (22) a través del cual se busca un control  
 solar;  
 15 en el cual un espesor de la capa mencionada de nitruro de titanio (18) se selecciona primeramente para conseguir  
 las propiedades ópticas deseadas, reduciéndose el espesor mencionado comparado con un recubrimiento óptico  
 de material único a base de una reducción de transmisión de luz resultante de la inclusión de la mencionada capa  
 de retraso del daño (16);  
 en el cual un espesor del metal grisáceo mencionado (16) se selecciona principalmente para conseguir las  
 propiedades mecánicas deseadas de retraso del daño en la mencionada capa de nitruro de titanio; y  
 20 en el cual la capa mencionada de retraso del daño (16) incluye el seleccionar un material para conseguir las  
 propiedades deseadas en relación con la baja reflectividad y la adhesión física y respecto a la cooperación  
 mecánica con el mencionado sustrato flexible (12) y la mencionada capa de nitruro de titanio (18).

2ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el cual la disposición del recubrimiento óptico mencionado consiste en  
 25 depositar la mencionada capa de nitruro de titanio (18) como un recubrimiento de control solar de una capa única,  
 el mencionado recubrimiento de control solar de una capa única (18) y la mencionada capa de retraso del daño  
 (16) combinándose para proporcionar una transmisividad de luz visible en el rango de entre el diez y el sesenta por  
 ciento.

3ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el cual la disposición de la mencionada capa de metal grisáceo (16) es un  
 30 paso para depositar la mencionada capa de nitruro de titanio (16).

4ª.- El método de la reivindicación 3ª, en el cual el depósito de la mencionada capa de níquel cromo (16) es de un  
 35 espesor en el rango de entre 1 nm y 20nm y la disposición de la capa mencionada de nitruro de titanio (18) define  
 un espesor en el rango de entre 10 nm y 50 nm.

5ª.- El método de la reivindicación 3ª en el cual las mencionadas capas de níquel cromo (16) y nitruro de titanio  
 (18) son depositadas por pulverización y en el cual la disposición del mencionado sustrato flexible (12) es un paso  
 para proporcionar un sustrato polimérico generalmente transparente (12) que tiene un lubricante (14) en el cual el  
 40 nitruro de titanio (18) es depositado por pulverización.

6ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el cual la disposición de la mencionada capa de retraso del daño (16)  
 incluye la selección de al menos un material del grupo níquel, cromo, titanio, wolframio, zirconio, hafnio, tantalio,  
 45 niobio, hierro, vanadio y molibdeno para conseguir las características mencionadas deseadas respecto a la  
 adhesión física y la baja reflectividad.

7ª.- El método de la reivindicación 6ª comprende el exponer el mencionado sustrato flexible (12) a una  
 preincandescencia de plasma (78) antes de formar la mencionada capa de retraso del daño (16) en la mencionada  
 50 primera superficie (20), así reduciendo la susceptibilidad de la mencionada capa de nitruro de titanio (18) a  
 romperse por tensión después de que se proporciona el mencionado recubrimiento óptico (18).

8ª.- El método de la reivindicación 7ª comprende la disposición de un lubricante (14) en una mencionada primera  
 superficie (20) del mencionado sustrato flexible (12) de manera que la susceptibilidad mencionada se continúa  
 55 reduciendo.

9ª.- Un elemento óptico que comprende:

un sustrato flexible polimérico (12);  
 una capa de metal grisáceo (16) en el mencionado sustrato polimérico (12), teniendo la mencionada capa de metal  
 60 grisácea (16) un espesor en el rango de entre 1 nm y 20nm;  
 un recubrimiento óptico de capa única (18) de nitruro de titanio, teniendo el mencionado recubrimiento óptico (18)  
 un espesor en el rango de entre 10 nm y 50 nm y teniendo una transmisividad de luz visible en un rango de entre el  
 diez y el sesenta por ciento, estando el mencionado recubrimiento óptico de capa única (18) en un lado de la  
 mencionada capa de metal grisáceo (16) opuesto al mencionado sustrato flexible polimérico (12), y  
 65 un lubricante (14) en una superficie (20) del mencionado sustrato flexible polimérico (12) sobre el cual se forma la  
 mencionada capa de metal grisáceo (16).

10ª.- El elemento óptico de la reivindicación 9ª en el cual la mencionada capa de metal grisáceo (16) está formada

de al menos un material seleccionado del grupo consistente en níquel, cromo, titanio, wolframio, zirconio, hafnio, tantalio, niobio, hierro, vanadio y molibdeno.

5 11<sup>a</sup>.- El elemento óptico de la reivindicación 9<sup>a</sup> en el cual la mencionada capa del metal grisáceo (16) es una capa de níquel cromo.

12<sup>a</sup>.- El elemento óptico de la reivindicación 9<sup>a</sup> en el cual el mencionado sustrato flexible polimérico (12) es una red de PET transparente.

10 13<sup>a</sup>.- Un método de formar un elemento óptico (10) que comprende:

disposición de un sustrato generalmente transparente (12);  
formación de una capa de NiCr (16) en una primera superficie (20) del mencionado sustrato (12); y  
formación de un recubrimiento de control solar de una única capa (18) en contacto con la mencionada capa de  
15 NiCr (16), siendo el mencionado recubrimiento de control solar una capa de TiN (18);  
en el cual la formación de la mencionada capa de NiCr (16) incluye la selección de un espesor de capa que está al menos parcialmente basada en inhibir la rotura de la mencionada capa de TiN (18), y en el cual la formación del  
mencionado recubrimiento de control solar de única capa (18) incluye la selección de un espesor de capa basado  
20 en conseguir un nivel de objetivo de transmisividad de luz visible, funcionando el mencionado espesor de capa de NiCr (16) para proporcionar estabilidad estructural de la mencionada capa de TiN (18) que está dimensionada para determinar propiedades ópticas.

14<sup>a</sup>.- El método de la reivindicación 13<sup>a</sup> en la cual:

25 la formación de la mencionada capa de NiCr (16) incluye pulverización de NiCr al mencionado espesor de capa en el rango de 1 nm a 20 nm; y  
la formación de la mencionada capa TiN (18) contiene la pulverización de TiN en un espesor en el rango de entre 10 nm y 50 nm, combinándose la mencionada capa TiN (18) y la mencionada capa de NiCr (16) para proporcionar una transmisividad de luz visible en el rango de diez a sesenta por ciento.

30 15<sup>a</sup>.- El método de la reivindicación 13<sup>a</sup> que comprende también la exposición del mencionado sustrato transparente (12) a una preincandescencia de plasma (78) antes de formar la mencionada capa de NiCr (16).

35 16<sup>a</sup>.- El método de la reivindicación 15<sup>a</sup> en el cual el mencionado paso de exposición incluye el uso de al menos uno de oxígeno, nitrógeno y argón en la disposición de la mencionada preincandescencia de plasma (78).

17<sup>a</sup>.- El método de la reivindicación 15<sup>a</sup> en el cual la disposición del mencionado sustrato generalmente transparente (12) incluye el uso de un sustrato polimérico (12) que tiene un lubricante (14) en un lado sobre el cual se forma la mencionada capa de NiCr (16).

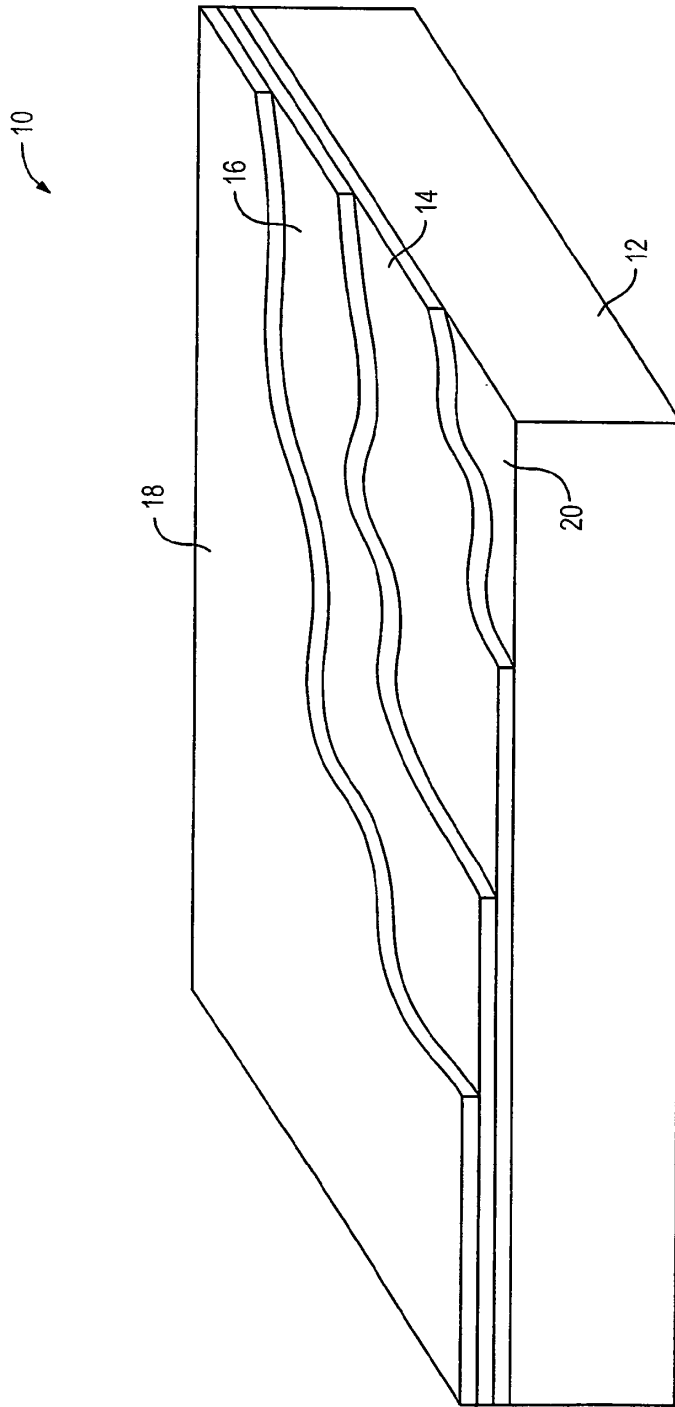


FIG. 1

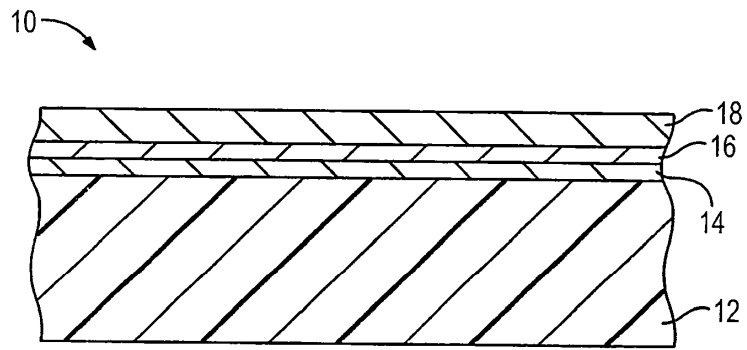


FIG. 2

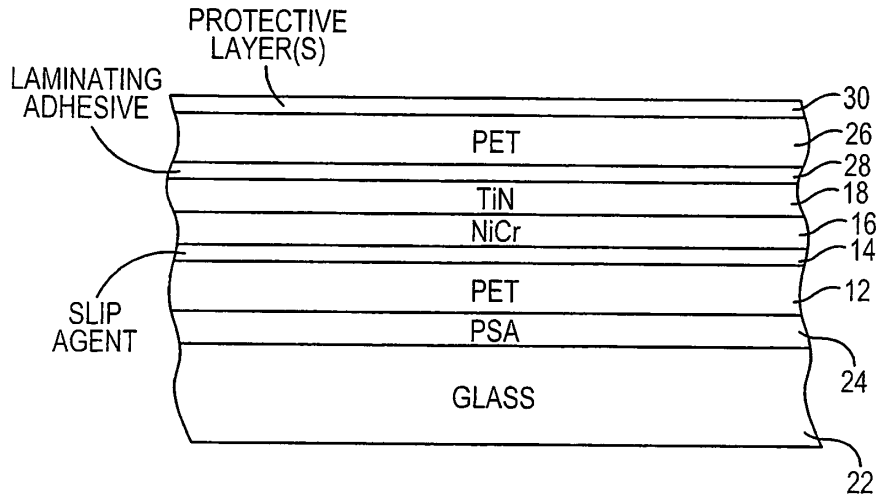


FIG. 3

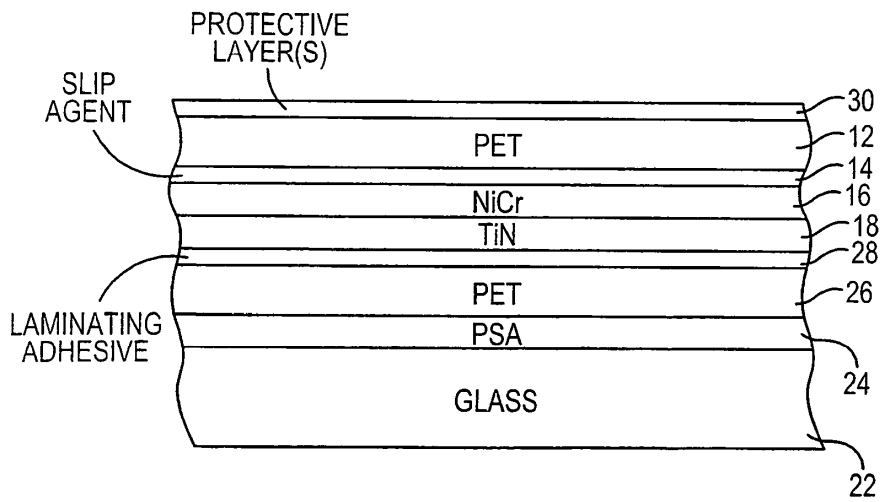


FIG. 4

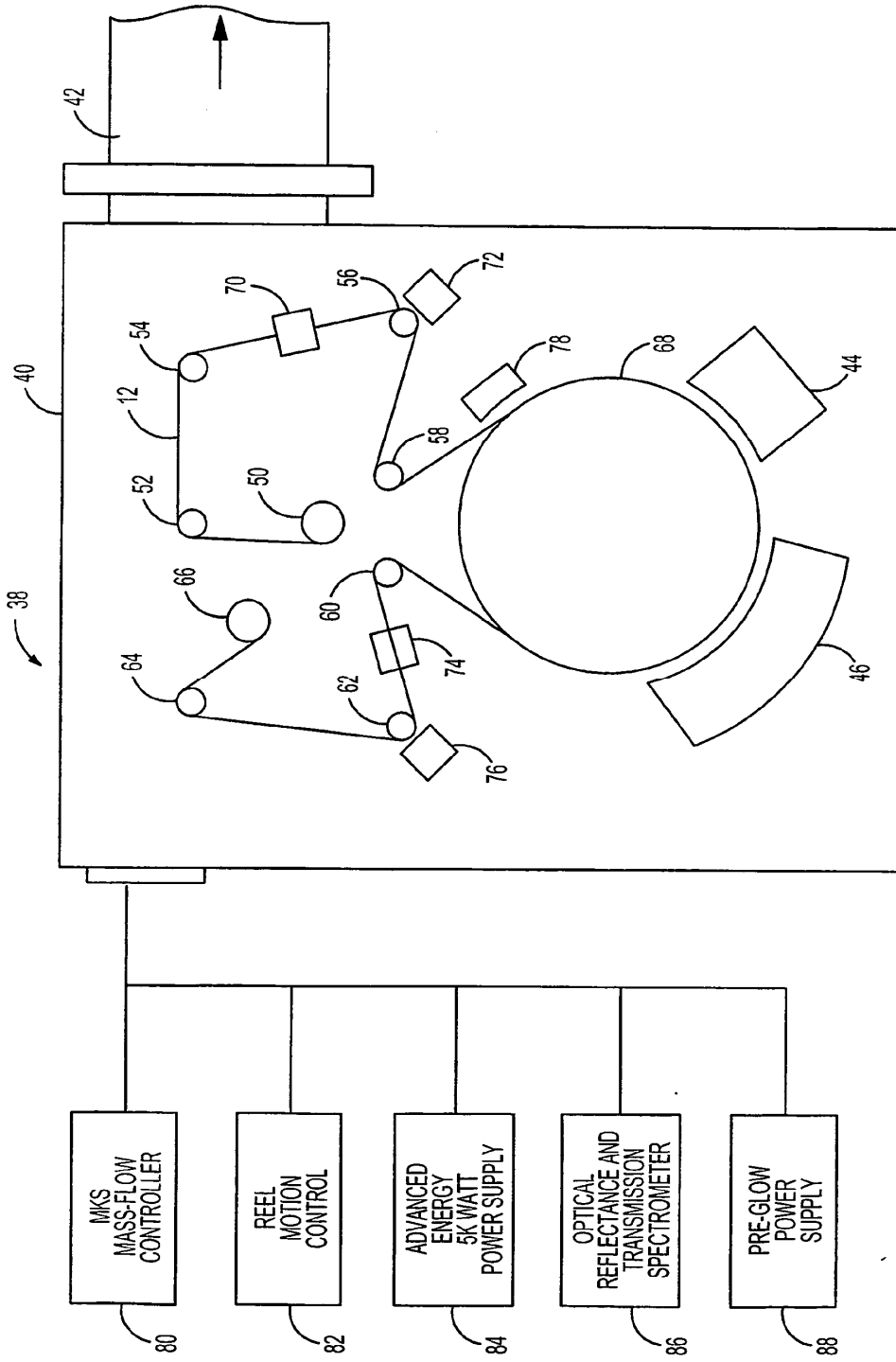


FIG. 5