

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 932**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2011 E 11754708 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.09.2014 EP 2598455**

54 Título: **Acristalamiento**

30 Prioridad:

**28.07.2010 FR 1056218**

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

**02.12.2014**

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)  
18 avenue d' Alsace  
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**DURANDEAU, ANNE;  
KHARCHENKO, ANDRIY;  
ROY, SÉBASTIEN;  
GERARDIN, HADIA y  
LORREN, ANNE**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 523 932 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

## Acristalamiento

La invención se refiere al campo de los acristalamientos que comprenden un sustrato de vidrio, provisto sobre al menos una de sus caras de un apilamiento de capas delgadas.

5 Por razones medioambientales y asociadas a la preocupación por economizar energía, las viviendas de ahora en adelante se proveen de acristalamientos múltiples, dobles, incluso triples, a menudo dotados de capas con propiedades de débil emisividad, destinadas a limitar las transferencias de calor hacia el exterior de la vivienda. Estos acristalamientos con coeficiente de transmisión térmica muy débil están sujetos, sin embargo, a la aparición de condensación de agua sobre su superficie exterior, en forma de vaho o escarcha. En caso de cielo despejado durante la noche, los intercambios de calor por radiación con el cielo provocan una bajada de temperatura que ya no se compensa suficientemente por los aportes de calor que provienen del interior de la vivienda. Cuando la temperatura de la superficie exterior del acristalamiento pasa por debajo del punto de rocío, el agua condensa sobre dicha superficie, dificultando la visibilidad a través del acristalamiento por la mañana, a veces durante varias horas.

10 Para resolver este problema, es conocido disponer en la cara 1 del acristalamiento (la cara exterior) una capa con la propiedad de baja emisividad, por ejemplo una capa de un óxido transparente electroconductor (TCO) para reducir los intercambios radiativos con el cielo. La solicitud de patente internacional WO 2007/115796 recomienda, por ejemplo, emplear un apilamiento que comprenda una capa TCO, una capa de bloqueo y finamente una capa fotocatalítica.

15 Una solución, si permite resolver eficazmente en gran parte los problemas de condensación del agua, no está desprovista sin embargo de inconvenientes. Si el grosor de las capas no está optimizado, esta solución reduce de manera importante el factor solar del acristalamiento. El factor solar corresponde a la fracción de energía solar transmitida por el acristalamiento al interior de la vivienda, por transmisión directa a través del acristalamiento y por reemisión de la radiación absorbida por el acristalamiento al interior. O, es importante, sobre todo en invierno o en los países de clima frío, poder maximizar los aportes de calor solar a través del acristalamiento a fin de reducir los gastos de calefacción.

20 La invención tiene por objeto obviar estos inconvenientes proponiendo un acristalamiento que pueda limitar, incluso suprimir la aparición de condensación (vaho o escarcha) sobre la superficie externa, al tiempo que se penalice lo menos posible el factor solar y por tanto las transferencias de calor al interior de la vivienda.

25 A tal efecto, la invención tiene por objeto un acristalamiento que comprende un sustrato de vidrio provisto sobre una de sus caras, destinado a formar la cara 1 de dicho acristalamiento en la posición de utilización, de un apilamiento de capas delgadas que comprende, desde dicho sustrato, una capa de óxido transparente electroconductor, una capa intermedia de índice de refracción comprendido en un intervalo que va de 1,40 a 1,55 y espesor óptico Y, y una capa fotocatalítica cuyo espesor óptico X es a lo sumo 50 nm, siendo dichos espesores ópticos X e Y, expresados en nanómetros, tales que:

$$110 \cdot e^{-0,025 \cdot X} \leq Y \leq 135 \cdot e^{-0,018 \cdot X} .$$

35 Por « cara 1 » del acristalamiento, se entiende, como es habitual en la técnica, la cara externa del acristalamiento que está destinada a estar colocada de manera que se encuentre en contacto con el exterior de la vivienda. Las caras de un acristalamiento se numeran partiendo del exterior, si bien la cara 2 es la cara opuesta a la cara 1, dicho de otro modo, la otra cara de la misma hoja de vidrio. En un acristalamiento múltiple, comprendiendo dos hojas de vidrio o más, la cara 3 es la cara de la segunda hoja de vidrio del acristalamiento haciendo cara a la cara 2, la cara 4 es la cara opuesta a la cara 3, etc.

Los índices de refracción se miden, por ejemplo por elipsometría, para una longitud de onda de 550 nm. El espesor óptico de una capa corresponde al producto del espesor físico (también denominado geométrico) de la capa y de su índice de refracción.

45 El acristalamiento según la invención es preferiblemente un acristalamiento múltiple, especialmente doble o triple, incluso más, por ejemplo cuádruple. Estos acristalamientos presentan en efecto un débil coeficiente de transmisión térmica, y son los más afectados por el fenómeno de la condensación. Un acristalamiento doble está constituido en general por dos hojas de vidrio que hacen la cara y que ahorra una lámina de gas, por ejemplo aire, argón, xenón o incluso kriptón. Se dispone en general en la periferia del acristalamiento, entre las hojas de vidrio, un marco espaciador, en forma de perfil metálico, por ejemplo de aluminio, solidarizado a las hojas de vidrio por una cola, estando sellada la periferia del acristalamiento con ayuda de masilla, por ejemplo de silicona, polisulfuros o poliuretano, para evitar toda entrada de humedad en el seno de la lámina de gas. Para limitar la humedad, se dispone con frecuencia de un tamiz molecular en el marco espaciador. Un triple acristalamiento se constituye de la misma manera, con la salvedad de que el número de hojas de vidrio es tres.

- Aunque el acristalamiento según la invención es un acristalamiento triple, al menos otra cara, elegida entre las caras 2 a 5, se reviste preferiblemente de un apilamiento con propiedades de emisividad débil. Se puede tratar especialmente de apilamientos de capas delgadas que comprenden al menos una capa de plata, estando dispuesta la capa o cada capa de plata entre las capas dieléctricas. Se entiende por débil emisividad, una emisividad en general de a lo sumo 0,1, especialmente 0,05. Preferiblemente, otras dos caras, especialmente las caras 2 y 5 se revisten de dicho apilamiento. Otras configuraciones son igualmente posibles, pero menos preferidas: las caras 2 y 3, 2 y 4, 3 y 4, 4 y 5, las caras 2, 3 y 4, las caras 2, 3 y 5, las caras 2, 4 y 5, las caras 2, 3, 4 y 5. Otros tipos de apilamientos se pueden disponer sobre las caras del acristalamiento, por ejemplo apilamientos antirreflectantes, en la cara 2, 3, 4, 5 ó 6.
- Aunque el acristalamiento según la invención es un acristalamiento doble, la cara 2 se reviste ventajosamente de un apilamiento con propiedades de débil emisividad, especialmente del tipo que se acaba de describir. Alternativamente, la cara 2 puede estar revestida de un apilamiento de control solar, lo que sin embargo no se prefiere ya que dicho apilamiento conduce a reducir el factor solar.
- El acristalamiento según la invención se puede emplear como todo tipo de acristalamiento. Se puede integrar en una fachada, techado, terraza. Se puede disponer en vertical o inclinado.
- El sustrato de vidrio es preferiblemente transparente e incoloro (se trata entonces de un vidrio claro o extra-claro). Puede ser coloreado, por ejemplo azul, verde, gris o bronce, pero este modo de realización, penalizador para el factor solar, no es preferido. El vidrio es preferiblemente de tipo silico-sodo-cálcico, pero puede ser igualmente de vidrio de tipo borosilicato o aluminio-borosilicato. El espesor del sustrato está comprendido en general en un intervalo que oscila de 0,5 mm a 19 mm, preferiblemente de 0,7 a 9 mm, especialmente de 2 a 8 mm, incluso de 4 a 6 mm. Igualmente, cuando sea procedente, para las otras hojas de vidrio del acristalamiento múltiple.
- El sustrato de vidrio es preferiblemente de tipo flotado, es decir susceptible de ser obtenido por un procedimiento que consiste en verter el vidrio fundido sobre un baño de estaño en fusión (baño « float »). En este caso, el apilamiento también se puede desmontar tanto sobre la cara « estaño » como sobre la cara « atmósfera » del sustrato. Se entiende por caras « atmósfera » y « estaño », las caras del sustrato que están en contacto respectivamente con la atmósfera reinante en el baño float y en contacto con el estaño fundido. La cara de estaño contiene una cantidad reducida superficial de estaño difundida en la estructura de vidrio.
- Al menos una hoja de vidrio, que consta del apilamiento que constituye el objeto de la invención, se puede templar o endurecer, para impartirle propiedades de resistencia mecánica mejorada. Como se describe a continuación, el temple térmico se puede utilizar igualmente para mejorar las propiedades de emisividad o fotocatalíticas de las capas. Para mejorar las propiedades acústicas o de resistencia a la fractura del acristalamiento según la invención, al menos una hoja de vidrio del acristalamiento se puede estratificar a otra hoja en medio de una hoja separadora en un polímero tal como polivinilbutiral (PVB) o poliuretano (PU).
- La capa de óxido transparente electroconductor es preferiblemente una capa de óxido de estaño dopado con flúor ( $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ ) o una capa de óxido mixto de estaño e indio (ITO). Son posibles otras capas, entre las cuales las capas delgadas a base de óxidos mixtos de indio y cinc (denominados « IZO »), a base de óxido de cinc dopado con galio o aluminio, a base de óxido de titanio dopado con niobio, a base de estannato de cadmio o cinc, a base de óxido de estaño dopado con antimonio. En el caso del óxido de cinc dopado con aluminio, el índice de dopaje (es decir, el peso de óxido de aluminio añadido al peso total) es preferiblemente menor que 3%. En el caso del galio, el índice de dopaje puede ser más elevado, típicamente comprendido en un intervalo que oscila de 5 a 6%. En el caso del ITO, el porcentaje atómico de Sn preferiblemente está comprendido en un intervalo que oscila de 5 a 70%, especialmente de 10 a 60%. Para las capas a base de óxido de estaño dopado con flúor, el porcentaje atómico de flúor es preferiblemente a lo sumo 5%, en general de 1 a 2%.
- Estas capas presentan una buena durabilidad climática, necesaria cuando el apilamiento está dispuesto en la cara 1 del acristalamiento, que no es el caso de otras capas de baja emisividad, tales como las capas de plata. Estas últimas deben estar situadas imperativamente sobre una cara interna del acristalamiento múltiple.
- Se prefiere en particular ITO, especialmente con respecto a  $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ . De conductividad eléctrica más elevada, su espesor puede ser más reducido para obtener un mismo nivel de emisividad, lo que permite minimizar la pérdida de factor solar. Fácilmente depositadas por un procedimiento de pulverización catódica, especialmente asistido por un campo magnético, denominado « procedimiento de magnetron », estas capas se distinguen por una rugosidad más reducida y por tanto un engrasamiento más reducido. Durante la fabricación, manipulación y mantenimiento de los acristalamientos, las capas más rugosas tienen tendencia en efecto a atrapar diversos residuos, que son en particular difíciles de eliminar.
- Una de las ventajas del óxido de estaño dopado con flúor es en cambio su facilidad para depositarse por depósito químico en fase vapor (CVD), que contrariamente al procedimiento de pulverización catódica, no requiere tratamiento térmico posterior y se puede realizar en la línea de producción de vidrio plano por flotación.
- El espesor de la capa de TCO se ajusta, en función de la naturaleza de la capa, para obtener la emisividad deseada, que depende de realizaciones anticondensación investigadas. La emisividad de la capa de TCO es preferiblemente

menor o igual que 0,4, especialmente 0,3. Para las capas de ITO, el espesor geométrico será en general al menos 40 nm, incluso 50 nm e incluso 70 nm, y con frecuencia a lo sumo 150 nm ó 200 nm. Para las capas de óxido de estaño dopado con flúor, el espesor geométrico será en general al menos 120 nm, incluso 200 nm, y con frecuencia a lo sumo 500 nm.

- 5 Cuando el acristalamiento está destinado a estar situado en posición vertical, la emisividad es preferiblemente a lo sumo 0,4, incluso 0,3. En el caso del óxido de estaño dopado con flúor, se requieren en general espesores geométricos de al menos 120 nm, incluso 200 nm. En el caso del ITO, el espesor geométrico será en general al menos 40 nm, incluso 50 nm, con frecuencia a lo sumo 150 nm.

- 10 Cuando el acristalamiento se destina a estar situado en posición inclinada, por ejemplo en las aplicaciones en un techado, la emisividad es preferiblemente a lo sumo 0,3, incluso 0,2 e incluso 0,18. Los espesores geométricos de óxido de estaño dopado con flúor serán preferiblemente al menos 300 nm, y las de ITO al menos 60 nm, incluso 70 ó 100 nm y con frecuencia a lo sumo 200 nm.

Por « emisividad », se entiende la emisividad normal a 10 °C (283 K) en el sentido de la norma EN 12898.

- 15 El índice de refracción de la capa de óxido transparente electroconductor está comprendido preferiblemente en un intervalo que oscila de 1,7 a 2,5.

Para optimizar el efecto de la invención, el índice de refracción de la capa intermedia es preferiblemente a lo sumo 1,50, incluso 1,48.

- 20 La capa intermedia es ventajosamente a base de sílice, incluso constituida de sílice. Se entiende que la sílice puede ser dopada o no ser estequiométrica. Como ejemplo, la sílice puede ser dopada por los átomos de aluminio o boro, con el fin de facilitar su depósito por los procedimientos de pulverización catódica. En el caso del depósito químico en fase vapor (CVD), la sílice puede ser dopada por átomos de boro o fósforo, que aceleran el depósito. La sílice puede doparse incluso con átomos de carbono o nitrógeno, en contenidos suficientemente reducidos para que el índice de refracción de la capa quede en las gamas mencionadas. Dicha capa intermedia presenta igualmente la ventaja de proteger la capa de TCO, asegurando una durabilidad climática mejor así como una mejor resistencia al temple. En el caso del TCO a base de óxido de estaño dopado con flúor, la capa intermedia presenta otra ventaja de alisar la superficie, disminuyendo la abrasividad de la capa.
- 25

- 30 La capa fotocatalítica es preferiblemente a base de óxido de titanio, especialmente una capa de óxido de titanio, en particular en la que el índice de refracción está comprendido en un intervalo que oscila de 2,0 a 2,5. El óxido de titanio está preferiblemente al menos parcialmente cristalizado en la forma anatasa, que es la fase más activa desde el punto de vista de la fotocatalisis. Las mezclas de fase anatasa y rutilo se revelan también muy activas. El dióxido de titanio puede ser dopado eventualmente por un ión metálico, por ejemplo un ión de un metal de transición o por átomos de nitrógeno, carbono, flúor, .... El dióxido de titanio puede estar igualmente por debajo del estequiométrico o por encima del estequiométrico. Si el óxido de titanio es netamente preferido, se pueden emplear también otros óxidos fotocatalíticos, entre los cuales SrTiO<sub>3</sub>, ZnO, SiC, GaP, CdS, CdSe, MoS<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, KTaO<sub>3</sub>, BiVO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>.
- 35

- 40 En el acristalamiento según la invención, la integridad de la superficie de la capa fotocatalítica, especialmente a base de óxido de titanio, está preferiblemente en contacto con el exterior, para poder aplicar plenamente su función autolimpiadora. Puede ser interesante sin embargo revestir la capa fotocatalítica, especialmente de dióxido de titanio, de una fina capa hidrófila, especialmente a base de sílice para mejorar con el tiempo la persistencia de la hidrofilia.

- 45 El espesor óptico X de la capa fotocatalítica, especialmente a base de óxido de titanio, es preferiblemente a lo sumo 40 nm, especialmente 30 nm. Su espesor geométrico es ventajosamente a lo sumo 20 nm, incluso 15 nm, o incluso 10 nm, y preferiblemente mayor o igual que 5 nm. Las capas muy finas, aunque activas desde un punto de vista fotocatalítico, presentan sin embargo buenas propiedades auto-limpiadoras, antisuciedad y antivaho. Incluso para las capas de espesor muy reducido, el óxido de titanio fotocatalítico presenta en efecto la particularidad, cuando se irradia por la luz solar, de llegar a ser extremadamente hidrófilo, con ángulos de contacto en agua menores que 5° e incluso 1°, lo que permite que el agua chorree más fácilmente, eliminando la suciedad depositada en la superficie de la capa. Además, las capas más espesas presentan una reflexión luminosa más elevada, lo que tiene por efecto disminuir el factor solar.

- 50 Según un modo de realización posible, ninguna capa está dispuesta entre la capa transparente electroconductora y la capa intermedia y/o entre la capa intermedia y la capa fotocatalítica. Alternativamente, se puede disponer una capa de protección entre la capa de TCO, especialmente cuando es de ITO, y la capa intermedia. Esta capa, cuyo espesor es ventajosamente a lo sumo 10 nm, especialmente 5 nm, incluso 2 nm, permite proteger el TCO, en particular el ITO, durante el depósito de la capa intermedia, especialmente cuando el depósito se realiza por pulverización catódica y durante eventuales tratamientos térmicos ulteriores. El índice de refracción de la capa de protección es preferiblemente mayor que, o igual a, el de la capa de TCO. El nitruro de silicio se prefiere en particular.
- 55

- Se puede disponer igualmente, entre el sustrato y la capa de óxido transparente electroconductor, una capa, o apilamiento de capas, de neutralización. En el caso de una sola capa, su índice de refracción está comprendido preferiblemente entre el índice de refracción del sustrato y el índice de refracción de dicha capa de óxido transparente electroconductor. Dichas capas o apilamiento de capas permite influir sobre el aspecto de la reflexión del acristalamiento, especialmente sobre su color en la reflexión. Se prefieren los colores azulados, caracterizados por coordenadas colorimétricas  $b^*$  negativas. Como ejemplos no limitantes, es posible utilizar una capa de óxido mixto de silicio y estaño ( $\text{SiSnO}_x$ ), oxocarburo u oxinitruro de silicio, óxido de aluminio, óxido mixto de titanio y silicio. Un apilamiento de capas que comprende dos capas con índice alto y bajo, por ejemplo un apilamiento  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  o  $\text{TCO}/\text{SiO}_2$  se puede utilizar igualmente (en el último caso, el TCO puede ser el mismo que el ya utilizado en el apilamiento, u otro TCO). El espesor geométrico de esta capa o de estas capas está comprendido preferiblemente en un intervalo que oscila de 15 a 70 nm. Cuando la capa de óxido transparente electroconductor es de óxido de estaño dopado con flúor, la sub-capa de neutralización es preferiblemente de oxocarburo de silicio o de óxido mixto de silicio y estaño. Cuando la capa de óxido transparente electroconductor es de ITO, se dispone preferiblemente bajo esta capa una capa de neutralización de oxinitruro de silicio o un apilamiento de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ .
- En particular, cuando la capa de óxido transparente electroconductor es de ITO, es preferible disponer entre el sustrato y la capa o apilamiento de neutralización una capa de adhesión. Esta capa, que presenta ventajosamente un índice de refracción próximo al del sustrato de vidrio, permite mejorar la realización del templado favoreciendo la colocación de la capa de neutralización. La capa de adhesión es preferiblemente de sílice. Su espesor geométrico está comprendido preferiblemente en un intervalo que oscila de 20 a 200 nm, especialmente de 30 a 150 nm.
- Los diferentes modos de realización preferidos descritos anteriormente se pueden combinar evidentemente entre sí. Evidentemente, no se describen explícitamente todas las combinaciones posibles en el presente texto. Algunos ejemplos de apilamientos particularmente preferidos se proporcionan a continuación.
1. Vidrio /  $\text{SiOC}$  /  $\text{SnO}_2$  : F /  $\text{SiO}_2$  /  $\text{TiO}_2$
  2. Vidrio /  $\text{SiSnO}_x$  /  $\text{SnO}_2$  : F /  $\text{SiO}_2$  /  $\text{TiO}_2$
  3. Vidrio / ( $\text{SiO}_2$ ) /  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  / ITO /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  /  $\text{SiO}_2$  /  $\text{TiO}_2$
  4. Vidrio /  $\text{SiO}_2$  /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  /  $\text{SiO}_2$  / ITO /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  /  $\text{SiO}_2$  /  $\text{TiO}_2$
  5. Vidrio /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  /  $\text{SiO}_2$  / ITO /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  /  $\text{SiO}_2$  /  $\text{TiO}_2$
- En estos apilamientos, el espesor geométrico de la capa de  $\text{TiO}_2$  es ventajosamente a lo sumo 15 nm, incluso 10 nm. El espesor de la capa de TCO se elige de manera independiente, en función de la emisividad deseada, como se explica más adelante en la presente descripción.
- Los apilamientos 1 y 2 utilizan una capa TCO de óxido de estaño dopado con flúor. Estos apilamientos se obtienen preferiblemente por el depósito químico en fase vapor, en general directamente sobre la línea de flotación del vidrio.
- Los apilamientos 3 a 5, que utilizan ITO, se obtienen preferiblemente por pulverización catódica con magnetrón. Los ejemplos 3 y 4 contienen sobre el vidrio una capa de adhesión de sílice (opcional para el ejemplo 3), después una capa de neutralización de oxinitruro de silicio o un apilamiento de neutralización constituido por una capa de nitruro de silicio coronada por una capa de sílice, la capa de TCO, una capa de protección de nitruro de silicio, una capa intermedia de sílice y finalmente la capa fotocatalítica de dióxido de titanio. El ejemplo 5 corresponde al ejemplo 4, pero sin la capa de adhesión de sílice. Las fórmulas proporcionadas no prejuzgan la estequiometría real de las capas, y de un eventual dopaje.
- El acristalamiento según la invención se obtiene preferiblemente por un procedimiento en varias etapas. Las capas de apilamiento se depositan sobre el sustrato de vidrio, que se presenta después en general en la forma de una gran hoja de vidrio de  $3,2 \times 6 \text{ m}^2$ , o directamente sobre la cinta de vidrio que pende o justo después del proceso de flotación, después el sustrato se recorta a las dimensiones finales del acristalamiento. Después de perfilado de los bordes, se fabrica a continuación el acristalamiento múltiple asociando el sustrato a otras hojas de vidrio, provistas eventualmente previamente de revestimientos funcionales, por ejemplo de tipo de baja emisividad.
- Las diferentes capas de apilamiento se pueden depositar sobre el sustrato de vidrio por todo tipo de procedimiento de depósito de capa delgada. Se puede tratar por ejemplo de procedimientos de tipo sol-gel, pirólisis (líquido o sólido), depósito químico en fase vapor (CVD), especialmente asistido por plasma (APCVD), eventualmente bajo presión atmosférica (APPECVD), evaporación.
- Según un modo de realización preferido, las capas de apilamiento se obtienen por depósito químico en fase vapor, directamente sobre la línea de producción de la hoja de vidrio por flotación. Es preferiblemente el caso cuando la capa de TCO es una capa de óxido de estaño dopado con flúor. El depósito se realiza por pulverización de los precursores a través de conductos, sobre la cinta de vidrio caliente. El depósito de diferentes capas se puede hacer en diferentes sitios de la línea: en el recinto de flotación, entre el recinto de flotación y el horno de templado o en el horno de templado. Los precursores son, en general, moléculas organometálicas o de tipo halogenuros. Como

ejemplo, se puede citar óxido de estaño dopado con flúor, tetracloruro de estaño, tricloruro de mono-butilestaño (MTBCL), ácido trifluoroacético, ácido fluorhídrico. El óxido de silicio se puede obtener con la ayuda de silano, tetraetoxisilano (TEOS) o incluso hexametildisiloxano (HDMSO), utilizando eventualmente un acelerador tal como fosfato de trietilo. El óxido de titanio se puede obtener a partir de tetracloruro de titanio o isopropóxido de titanio. El procedimiento CVD, que realiza un depósito sobre vidrio caliente, presenta la ventaja de obtener directamente una capa de TCO y una capa fotocatalítica cristalizada.

Según otro modo de realización preferido, las capas de apilamiento se obtienen por pulverización catódica, especialmente asistida por un campo magnético (procedimiento de magnetrón). Es preferiblemente el caso cuando la capa de TCO es una capa de ITO. En este procedimiento, se crea un plasma a vacío impulsado a las proximidades de un blanco que comprende los elementos químicos que se tienen que depositar. Las especies activas del plasma, que bombardea el blanco, arrancan dichos elementos, que se depositan sobre el sustrato formado la capa delgada deseada. Este procedimiento se dice « reactivo » cuando la capa está constituida por un material resultante de una reacción química entre los elementos arrancados del blanco y el gas contenido en el plasma. La principal ventaja de este procedimiento reside en la posibilidad de depositar sobre una misma línea un apilamiento muy complejo de capas haciendo desfilarse sucesivamente el sustrato bajo diferentes blancos, esto en general en un solo y mismo dispositivo.

El procedimiento de magnetrón presenta sin embargo un inconveniente cuando no se calienta el sustrato durante el depósito: las capas de TCO y de óxido de titanio obtenidas se cristalizan fácilmente aunque sus respectivas propiedades de emisividad y actividad fotocatalítica no se optimizan. Se revela entonces necesario un tratamiento térmico.

Este tratamiento térmico, destinado a mejorar la cristalización de las capas de TCO y fotocatalítica, se elige preferiblemente entre los tratamientos de templado, recocido, recocido rápido. La mejora de la cristalización se puede cuantificar por un aumento de la tasa de cristalización (la proporción másica o volumétrica de materia cristalizada) y/o del tamaño de los granos cristalinos (o el tamaño de los intervalos coherentes de difracción medidos por métodos de difracción de rayos X o de espectroscopía Raman). Esta mejora de la cristalización se puede verificar también de manera indirecta, por la mejora de las propiedades de la capa. En el caso de una capa de tipo TCO, la emisividad disminuye, preferiblemente al menos 5% en relativo, incluso al menos 10% o 15%, igual que su absorción luminosa y energética. En el caso de capas de dióxido de titanio, la mejora de la cristalización se traduce en un aumento de la actividad fotocatalítica. La actividad se evalúa en general siguiendo la degradación de modelos contaminantes, tales como ácido esteárico o azul de metileno.

El tratamiento de templado o de recocido se realiza de general en un horno, respectivamente de templado o de recocido. Se lleva la totalidad del sustrato a una temperatura elevada de al menos 300°C en el caso del recocido, y al menos 500°C, incluso 600°C, en el caso del templado.

El recocido rápido se realiza preferiblemente con la ayuda de una llama, antorcha de plasma o radiación láser. En este tipo de procedimiento, se crea un movimiento relativo entre el sustrato y el dispositivo (llama, láser, antorcha de plasma). En general, el dispositivo es móvil, y el sustrato revestido desfila con respecto al dispositivo para tratar su superficie. Estos procedimientos permiten aportar una gran densidad de energía al revestimiento que se tiene que tratar en un tiempo muy reducido, limitando así la difusión del calor hacia el sustrato y por tanto el calentamiento de dicho sustrato. La temperatura del sustrato es en general a lo sumo 100°C, incluso 50° e incluso 30°C durante el tratamiento. Cada punto de la capa delgada está sometido al tratamiento de recocido rápido durante un periodo en general menor o igual que 1 segundo, incluso 0,5 segundos.

El tratamiento térmico de recocido rápido se realiza preferiblemente con la ayuda de una radiación láser que emite en el infrarrojo o el visible. La longitud de onda de la radiación está comprendida preferiblemente en un intervalo que oscila de 530 a 1.200 nm o de 600 a 1.000 nm, especialmente de 700 a 1.000 nm, incluso de 800 a 1.000 nm. Se utilizan preferiblemente diodos láser, que emiten por ejemplo a una longitud de onda del orden de 808 nm, 880 nm, 915 o incluso 940 nm o 980 nm. En la forma de sistemas de diodos, se pueden obtener potencias muy fuertes, permitiendo conseguir potencias superficiales al nivel del revestimiento que se tiene que tratar mayores que 20 kW/cm<sup>2</sup>, incluso 30 kW/cm<sup>2</sup>.

La radiación láser resulta preferiblemente de, al menos, un haz láser que forma una línea (denominada « línea láser » en el texto que sigue) que irradia simultáneamente todo o parte de la anchura del sustrato. Se prefiere este modo ya que evita la utilización de sistemas de desplazamiento costosos, en general grandes, y de engorroso mantenimiento. Se puede obtener especialmente un haz láser en línea con ayuda de sistemas de diodos láser de fuerte potencia asociados a una óptica de enfoque. El espesor de la línea está comprendido preferiblemente entre 0,01 y 1 mm. Las dimensiones de la línea están típicamente comprendidas entre 5 mm y 1 m. El perfil de la línea puede ser especialmente una curva de Gauss o un hueco. La línea láser que irradia simultáneamente todo o parte de la anchura del sustrato puede estar constituida por una sola línea (que irradia entonces toda la anchura del sustrato) o de varias líneas, eventualmente separadas. Cuando se utilizan varias líneas, es preferible en que se dispongan de manera que se trate toda la superficie del apilamiento. La línea o cada línea se dispone preferiblemente perpendicularmente a la dirección de desplazamiento del sustrato o se dispone de manera oblicua. Las diferentes líneas pueden tratar el sustrato simultáneamente o de manera escalonada en el tiempo. Lo importante

es que toda la superficie que se tenga que tratar lo sea. Se puede desplazar así el sustrato, especialmente en desplazamiento de traslación con respecto a la línea láser fija, en general por debajo, pero eventualmente por encima de la línea láser. Este modo de realización es particularmente apreciable para un tratamiento continuo. Alternativamente, el sustrato puede ser fijo y el láser puede ser móvil. Preferiblemente, la diferencia entre las velocidades respectivas del sustrato y el láser es mayor o igual que 1 metro por minuto, incluso 4 e incluso 6, 8, 10 ó 15 metros por minuto, para asegurar una gran velocidad de tratamiento. Cuando se está desplazando el sustrato, especialmente en traslación, se puede poner en movimiento con ayuda de medios mecánicos de transporte, por ejemplo con ayuda de bandas, rodillos, plataformas de traslación. El sistema de transporte permite controlar y regular la velocidad del desplazamiento. El láser puede ponerse en movimiento igualmente de manera que se ajuste su distancia al sustrato, lo que puede ser útil en particular cuando el sustrato es bombeado, pero no solamente. En efecto, es preferible que el haz láser esté enfocado sobre el revestimiento que se tiene que tratar para que éste último esté situado a una distancia menor o igual que 1 mm de plano focal. Si el sistema de desplazamiento del sustrato o del láser no es suficientemente preciso en cuanto a la distancia entre el sustrato y el plano focal, conviene preferiblemente poder ajustar la distancia entre el láser y el sustrato. Este ajuste puede ser automático, regulado especialmente gracias a una medida de la distancia con anterioridad al tratamiento.

El dispositivo de radiación láser puede estar integrado en una línea de depósito de las capas, por ejemplo una línea de depósito por pulverización catódica asistida por campo magnético (procedimiento de magnetron) o una línea de depósito químico en fase vapor (CVD), especialmente asistida por plasma (PECVD), a vacío o a presión atmosférica (APPECVD).

La invención tiene así por objeto la utilización del acristalamiento según la invención para reducir la aparición de condensación de agua (especialmente vaho o escarcha) sobre la superficie de dicho acristalamiento.

La Figura 1 ilustra de manera esquemática un corte de una parte del acristalamiento según la invención. Sólo se representa el apilamiento dispuesto en la cara 1 del acristalamiento y una parte del sustrato de vidrio.

Se representan, depositadas sobre el sustrato 1 (típicamente de vidrio), la capa 2 de un óxido transparente electroconductor (típicamente de ITO), la capa intermedia 3 (típicamente de  $\text{SiO}_2$ ) y la capa fotocatalítica 4 (típicamente de  $\text{TiO}_2$ ). Las capas opcionales son la capa de protección 5 (típicamente de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), la capa o el apilamiento de neutralización 6 (típicamente un apilamiento de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ ) y la capa de adhesión 7 (por ejemplo de  $\text{SiO}_2$ ).

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitarla no obstante.

30 Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra un modo de realización en el que las capas se depositan mediante CVD (depósito químico en fase vapor), siendo TCO óxido de estaño dopado con flúor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ).

Se depositan de manera conocida sobre un sustrato de vidrio apilamientos constituidos, partiendo del sustrato, por una capa de neutralización de oxicarbonuro de silicio (de fórmula genérica  $\text{SiOC}$ ), índice de refracción 1,65, una capa de TCO de óxido de estaño dopado con flúor, índice de refracción 1,8, una capa intermedia de sílice, índice 1,48 y finalmente una capa fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$ , índice 2,0. Como en todo el texto, los índices de refracción se proporcionan para una longitud de onda de 550 nm.

El sustrato empleado en el marco del ejemplo es una hoja de vidrio claro de 4 mm de espesor, comercializado con la marca SGG Planilux® por el solicitante.

40 La tabla 1 a continuación indica, para cada muestra, según la invención o comparativo:

- los espesores geométricos (en nm) de cada una de las capas del apilamiento,

- la transmisión energética del sustrato revestido del apilamiento (o factor de transmisión directa de la energía solar), indicado TE, en el sentido de la norma EN 410 :1.998,

45 - las coordenadas colorimétricas  $a^*$ ,  $b^*$ , en reflexión del lado del apilamiento, calculadas tomando como referencia el iluminador D65 y el observador de referencia CIE-1931.

Tabla 1

	C1	C2	1	2
TiO <sub>2</sub> (nm)	15	15	15	15
SiO <sub>2</sub> (nm)	20	80	50	50
SnO <sub>2</sub> : F (nm)	300	300	300	300
SiOC (nm)	45	45	45	0
TE (%)	71,5	71,9	72,8	72,5
a*			-0,5	-11,2
b*			-0,9	4,4

Los ejemplos comparativos C1 y C2 poseen una capa intermedia cuyo espesor no está optimizado, al contrario que los ejemplos 1 y 2 según la invención.

- 5 Eso se traduce, para los ejemplos según la invención, en una ganancia de transmisión energética, de más de 0,5%, incluso 1%.

La comparación entre los ejemplos 1 y 2 ilustra el efecto de la capa de neutralización de SiOC : apilamiento del ejemplo 2, que inesperadamente presenta un aspecto menos neutro en reflexión, de color amarillo - verde.

- 10 Se realiza a partir de los sustratos C1, C2 y 1 un triple acristalamiento. El apilamiento fotocatalítico se dispone en la cara 1 del acristalamiento, mientras que se disponen respectivamente dos apilamientos de baja emisividad a base de plata en la caras 2 y 5.

La tabla 2 a continuación indica en cada caso:

- la transmisión energética del acristalamiento (o factor de transmisión directa de la energía solar), indicado TE,
- el factor solar de acristalamiento, indicado g.

Tabla 2

	C1	C2	1
TE (%)	44,9	45,3	45,8
g (%)	52,1	52,5	53,1

- 15 La elección del espesor de la capa intermedia permite por tanto obtener una ganancia muy significativa en el factor solar.

#### Ejemplo 2

- 20 Este ejemplo ilustra un modo de realización en el cual las capas se depositan por pulverización catódica (procedimiento de magnetrón), siendo TCO ITO (óxido mixto de estaño e indio).

- 25 Se depositan de manera conocida sobre un sustrato de vidrio los apilamientos constituidos, partiendo del sustrato, de un apilamiento de neutralización constituido por una capa de nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) índice de refracción igual a 2,0 después de una capa en sílice de índice de refracción igual a 1,48, una capa de TCO de óxido mixto de estaño e indio (ITO) de índice de refracción 1,8, una capa intermedia de sílice (SiO<sub>2</sub>) de índice de refracción de 1,48 y finalmente una capa fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> cuyo índice de refracción es 2,5. El sustrato revestido de su apilamiento experimenta una etapa de recocido después del depósito de las capas. El sustrato es el mismo que el utilizado en los ejemplos precedentes.

La tabla 3 a continuación indica, para cada muestra, según la invención o comparativo:

- los espesores geométricos (en nm) de cada una de las capas del apilamiento,

- la transmisión energética (o factor de transmisión directa de la energía solar), indicado TE, en el sentido de la norma EN 410 :1.998, del sustrato revestido del apilamiento,

- las coordenadas colorimétricas a\*, b\*, en reflexión del lado del apilamiento, calculadas tomando como referencia el iluminador D65 y el observador de referencia CIE-1931.

5 Tabla 3

	C3	C4	3	4
TiO <sub>2</sub> (nm)	12	12	12	12
SiO <sub>2</sub> (nm)	10	70	40	40
ITO (nm)	100	100	100	100
SiO <sub>2</sub> (nm)	11	11	11	0
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (nm)	16,5	16,5	16,5	0
TE (%)	76,3	76,2	77,9	77,4
a*			-4,4	10,6
b*			-9,6	-20,6

Los ejemplos comparativos C3 y C4 poseen una capa intermedia cuyo espesor no está optimizado, al contrario que los ejemplos 3 y 4 según la invención.

Eso se traduce, para los ejemplos según la invención, en una ganancia de transmisión energética, de al menos 1%.

10 La comparación entre los ejemplos 3 y 4 ilustra el efecto del apilamiento de neutralización Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> : apilamiento del ejemplo 4, que inesperadamente presenta un aspecto menos neutro en reflexión, de color violeta.

Se realiza a partir de los sustratos C3, C4 y 3 un triple acristalamiento. El apilamiento fotocatalítico se dispone en la cara 1 del acristalamiento, mientras que se disponen respectivamente dos apilamientos de baja emisividad a base de plata en las caras 2 y 5.

15 La tabla 4 a continuación indica en cada caso:

- la transmisión energética del acristalamiento (o factor de transmisión directa de la energía solar), indicado TE,
- el factor solar de acristalamiento, indicado g.

Estas dos magnitudes se calculan en el sentido de la norma EN 410 :1998.

Tabla 4

	C3	C4	3
TE (%)	47,3	47,2	48,2
g (%)	56,0	55,8	57,0

20 La elección del espesor de la etapa intermedia efectuada según la intención permite pues obtener una ganancia muy significativa en el factor solar, al menos 1% en valor absoluto. La utilización de ITO permite además aumentar el factor solar con respecto al óxido de estaño dopado con flúor, para un nivel de emisividad (y por tanto anticondensación) comparable.

25 Se puede disponer una capa muy fina de protección de nitruro de silicio entre la capa de TCO y la capa intermedia, sin efectos significativos sobre las propiedades ópticas y energéticas del acristalamiento.

Los diferentes acristalamientos ejemplificados permiten reducir enormemente la aparición de condensación de agua, tal como vaho o escarcha.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Acristalamiento que comprende un sustrato de vidrio (1) provisto sobre una de sus caras, destinado a formar la cara 1 de dicho acristalamiento en la posición de utilización, de un apilamiento de capas delgadas que comprende, desde dicho sustrato (1), una capa (2) de óxido transparente electroconductor, una capa intermedia (3) de índice de refracción comprendido en un intervalo que va de 1,40 a 1,55 y un espesor óptico Y, y una capa fotocatalítica (4) cuyo espesor óptico X es a lo sumo 50 nm, estando dichos espesores ópticos X e Y, expresados en nanómetros, siendo tales como:

$$110 \cdot e^{-0,025 \cdot X} \leq Y \leq 135 \cdot e^{-0,018 \cdot X} .$$

2. Acristalamiento según la reivindicación 1, que es un acristalamiento múltiple, especialmente doble o triple.
- 10 3. El acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, tal como la capa (2) de un óxido transparente electroconductor es una capa de óxido de estaño dopado con flúor o una capa de óxido mixto de estaño e indio.
4. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, tal que el índice de refracción de la capa (2) de un óxido transparente electroconductor está comprendido en un intervalo que oscila de 1,7 a 2,5.
- 15 5. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, tal que la emisividad de la capa (2) de un óxido transparente electroconductor es menor o igual que 0,4, especialmente 0,3.
6. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, tal que la capa intermedia (3) es a base de sílice.
7. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, tal que la capa fotocatalítica (4) es a base de óxido de titanio.
- 20 8. Acristalamiento según la reivindicación precedente, tal que la capa fotocatalítica (4) es una capa de óxido de titanio, cuyo índice de refracción está comprendido en un intervalo que oscila de 2,0 a 2,5.
9. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, tal que el espesor óptico X es a lo sumo 40 nm, especialmente 30 nm.
10. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que se dispone una capa de protección (5) entre la capa (2) de un óxido transparente electroconductor, especialmente de óxido mixto de estaño e indio y la capa intermedia (3).
- 25 11. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que se dispone, entre el sustrato (1) y la capa (2) de un óxido transparente electroconductor, una capa, o apilamiento de capas, de neutralización (6).
12. Acristalamiento según la reivindicación precedente, en el que la capa (2) de un óxido transparente electroconductor es una capa de un óxido mixto de estaño e indio y se dispone entre el sustrato (1) y la capa o apilamiento de neutralización (6) una capa de adhesión (7).
- 30 13. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, tal que el apilamiento situado en la cara 1 se elige entre los siguientes apilamientos:
- Vidrio / SiOC / SnO<sub>2</sub> : F / SiO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>
- Vidrio / SiSnO<sub>x</sub> / SnO<sub>2</sub> : F / SiO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>
- 35 Vidrio / SiO<sub>2</sub> / SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> / ITO / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / SiO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>
- Vidrio / SiO<sub>2</sub> / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / SiO<sub>2</sub> / ITO / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / SiO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>
- Vidrio / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / SiO<sub>2</sub> / ITO / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / SiO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>
- 40 14. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, que es un acristalamiento triple en el cual al menos otra cara, elegida entre las caras 2 a 5, está revestida de un apilamiento con propiedades de emisividad baja, especialmente las caras 2 y 5.
15. Procedimiento de obtención de un acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual las capas se depositan por pulverización catódica, después experimentan un tratamiento térmico destinado a mejorar la cristalización de las capas de TCO y fotocatalítica, eligiéndose dicho tratamiento térmico entre los tratamientos de templado, recocido, recocido rápido.

16. Procedimiento según la reivindicación precedente, tal que el recocido rápido se realiza con ayuda de una llama, antorcha de plasma o radiación láser.

17. Utilización del acristalamiento según una de las reivindicaciones de acristalamiento precedentes, para reducir la aparición de condensación de agua sobre la superficie de dicho acristalamiento.

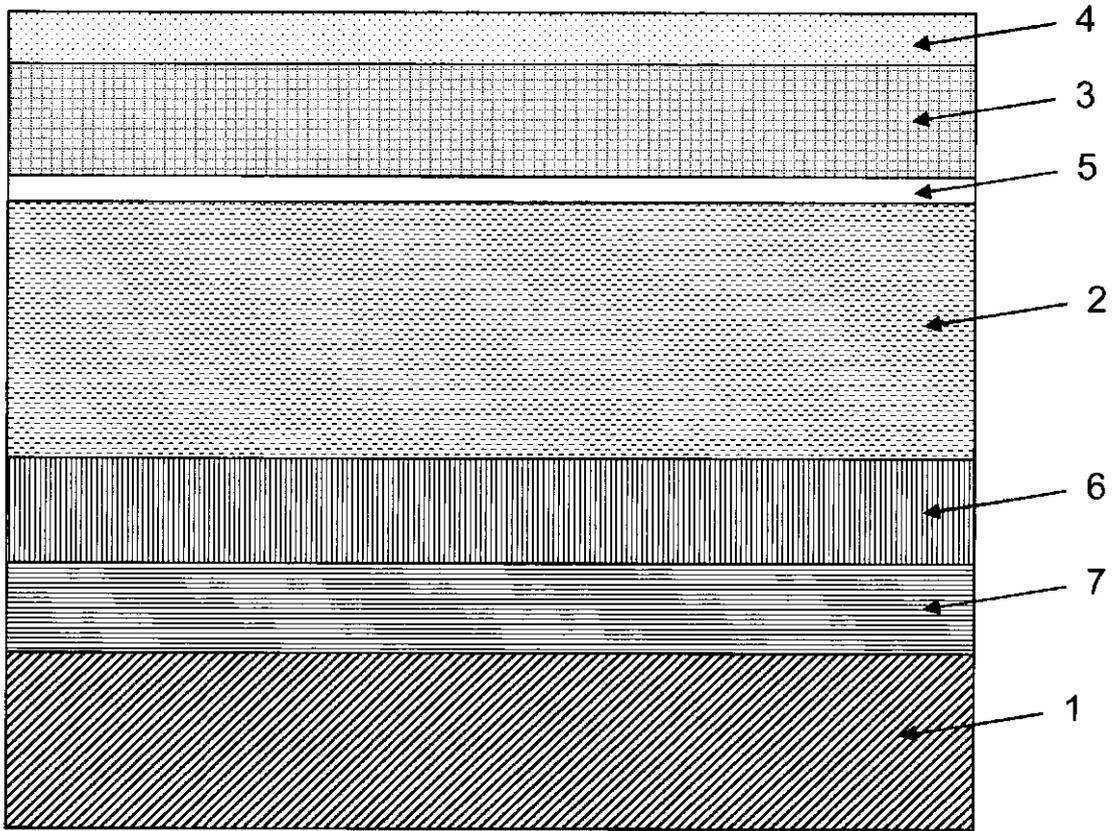


Fig. 1