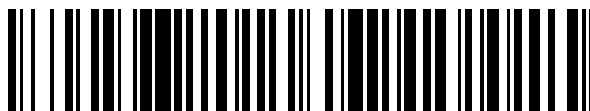


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 643**

51 Int. Cl.:

C03C 17/34 (2006.01)

C03C 17/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2010 E 10763820 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014 EP 2475626**

54 Título: **Material y acristalamiento que comprende este material**

30 Prioridad:

08.09.2009 FR 0956096

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

18.03.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DURANDEAU, ANNE;
KHARCHENKO, ANDRIY;
MAUVERNAY, BRUNO;
THOLLAS, EMILIE;
SANDRE-CHARDONNAL, ETIENNE;
GILLET, PIERRE-ALAIN y
BILLERT, ULRICH**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 531 643 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

Material y acristalamiento que comprende este material

La invención se refiere al campo de los materiales que comprenden un sustrato de vidrio revestido con una capa fotocatalítica.

5 Se sabe que las capas fotocatalíticas, principalmente las que son a base de óxido de titanio, confieren propiedades autolimpiadoras y antiincrustantes a los sustratos que revisten. Dos propiedades están en el origen de estas características ventajosas. En primer lugar, el óxido de titanio es fotocatalítico, es decir que es capaz, con una radiación adecuada, generalmente radiación ultravioleta, de catalizar reacciones de degradación de compuestos orgánicos. Esta actividad fotocatalítica se inicia en el interior de la capa con la creación de un par electrón-hueco.
10 Además, el óxido de titanio presenta una hidrofiliencia muy fuerte cuando se irradia con este mismo tipo de radiación. Esta fuerte hidrofiliencia permite la evacuación de suciedades minerales por escorrentía del agua, por ejemplo, agua de lluvia. Dichos materiales, en particular acristalamientos, se describen por ejemplo en la solicitud EP-A-0 850 204.

Existen acristalamientos que combinan dichas propiedades autolimpiadoras y antiincrustantes con propiedades de control solar. Se entiende por control solar la capacidad de reducir la cantidad de energía solar susceptible de atravesar los acristalamientos y de recalentar las habitaciones de las viviendas y los habitáculos de vehículos. Acristalamientos dotados con dichas propiedades permiten evitar un calentamiento excesivo de las habitaciones o de los habitáculos mencionados anteriormente y en su caso limitar el consumo de energía asociado a su climatización. Se sabe por la solicitud WO 03/050056 del depósito de capas fotocatalíticas sobre vidrios tintados.
15 Los vidrios tintados presentan, sin embargo, una baja selectividad, que corresponde a la relación entre la transmisión luminosa y la transmisión energética. Existen también acristalamientos llamados comúnmente «*dual coatings*» (doble recubrimiento), que comprenden una capa fotocatalítica en una cara y un revestimiento de control solar en la otra cara. El interés de dicha disposición está en que el revestimiento de control solar, que a menudo presenta una baja durabilidad climática, está protegido al estar situado en la cara 2 del acristalamiento, por lo tanto en el interior del edificio, mientras que el revestimiento fotocatalítico está la cara 1, en el exterior del edificio, donde es más útil. Dichos acristalamientos presentan, sin embargo, dificultades de transformación ya que la capa o el apilamiento depositado en la cara inferior corre el riesgo de resultar deteriorado durante las etapas de traslado, principalmente debido a los contactos con los rodillos transportadores. Por lo tanto, sería útil, proponer acristalamientos que presenten en la misma cara, por lo tanto en la cara 1, las funcionalidades de control solar y de autolimpieza. Las tentativas para resolver este problema han resultado vanas hasta el momento debido a la mala durabilidad climática de los apilamientos obtenidos.
20
25
30

Un primer objetivo de la invención es el de proponer materiales fotocatalíticos que se puedan incorporar a los acristalamientos de control solar, que no presenten los inconvenientes mencionados anteriormente. Un segundo objetivo de la invención es el de proponer acristalamientos de control solar que presenten una excelente durabilidad climática en los términos de la norma EN 1096-2:2001. Un tercer objetivo de la invención es el de proponer materiales que presenten un tono neutro en transmisión y/o en reflexión.
35

Estos objetivos se alcanzan con un material que comprende un sustrato de vidrio revestido en al menos una de sus caras con un apilamiento de capas delgadas que comprende desde dicho sustrato al menos una capa dieléctrica inferior, al menos una capa funcional de metal o nitruro metálico, al menos una capa dieléctrica superior y al menos una capa de óxido de titanio al menos parcialmente cristalizado en forma de anatasa, siendo dicho metal o nitruro metálico a base de Nb, NbN, W, WN, Ta, TaN o de una cualquiera de sus aleaciones o disoluciones sólidas.
40

Los metales o nitruros elegidos, en combinación con las capas dieléctricas y la capa de óxido de titanio, permiten de forma sorprendente obtener una excelente durabilidad climática y satisfacer las exigencias de la norma EN 1096-2:2001, incluso después de 56 días de ensayos. En consecuencia, dichos acristalamientos se pueden disponer de forma que el apilamiento se encuentre en la cara 1, es decir, en el exterior del edificio, donde la capa fotocatalítica puede desempeñar completamente su función frente a las suciedades y a la contaminación atmosférica. Esta combinación permite por lo tanto proponer acristalamientos que posean a la vez propiedades autolimpiadoras y antiincrustantes y propiedades de control solar pero sin presentar los inconvenientes de los «*dual coatings*» conocidos por la técnica anterior.
45

Preferentemente, el sustrato es una hoja de vidrio. La hoja puede ser plana o abombada, y presentar cualquier tipo de dimensiones, principalmente superiores a 1 metro. El vidrio preferentemente es de tipo silico-sodo-cálcico, pero otros tipos de vidrio, como los vidrios borosilicatados o los aluminosilicatos también se pueden utilizar. El vidrio puede ser claro o extra-claro, o incluso tintado, por ejemplo en azul, verde, ámbar, bronce o gris. El espesor de la hoja de vidrio está comprendido típicamente entre 0,5 y 19 mm, principalmente entre 2 y 12 mm, incluso entre 4 y 8 mm.
50
55

El apilamiento de capas delgadas no comprende preferentemente capas de plata o de cobre ya que estas capas pueden producir una mala resistencia climática al acristalamiento, lo que en particular es perjudicial cuando el apilamiento se debe colocar en la cara 1 del acristalamiento.

5 Los mejores resultados, principalmente en términos de durabilidad climática, se obtienen cuando el metal o el nitruro metálico se elige entre NbN, Nb, WN, W. Estos metales o nitruros tienen además buenas propiedades de absorción en el campo del visible y del infrarrojo. El espesor de la capa de metal o de nitruro metálico se adapta en función de la transmisión luminosa pretendida. Típicamente varía entre 3 y 50 nm, principalmente entre 5 y 30 nm, incluso entre 5 y 20 nm. La transmisión luminosa del material está comprendida preferentemente entre el 5 y el 70%, principalmente entre el 10 y el 60%.

10 La o cada capa dieléctrica inferior se destina a proteger la capa de metal o de nitruro contra la difusión de los iones alcalinos del sustrato, contra la oxidación y la deslaminación. Preferentemente, se utilizan una o dos capas dieléctricas superiores. La o cada capa dieléctrica superior se destina a reducir la reflexión intrínseca de la capa de metal o de nitruro y a proteger esta última contra la corrosión y las agresiones mecánicas (rayaduras, abrasión...). La al menos una capa dieléctrica inferior y/o la al menos una capa dieléctrica superior se elige preferentemente entre el óxido, el nitruro o el oxinitruro de silicio o de aluminio, el óxido de estaño o el óxido mixto de estaño y de zinc. Se prefiere el nitruro de silicio ya que procura una excelente resistencia mecánica y al templado, y se puede depositar fácilmente por pulverización catódica por magnetrón. Cada una de estas capas puede ser pura o dopada. Así, es frecuente dopar las capas de sílice o de nitruro de silicio con un átomo tal como el aluminio con el objetivo de facilitar su depósito por pulverización catódica. El espesor de la o cada capa dieléctrica inferior y/o de la o cada capa dieléctrica superior está preferentemente comprendida entre 5 y 100 nm, principalmente entre 10 y 50 nm.

20 Cuando la capa funcional es metálica, principalmente de niobio o a base de niobio, es preferible interponer una capa de bloqueador entre la capa funcional y la capa dieléctrica superior más próxima a la capa funcional, incluso también entre la capa funcional y la capa dieléctrica inferior más próxima a la capa funcional. Esta capa de bloqueador se destina a evitar la oxidación o la nitruración de la capa metálica funcional durante eventuales tratamientos térmicos, por ejemplo el templado. Esta capa de bloqueador es muy delgada, preferentemente entre 1 y 5 nm de espesor. Preferentemente es de un metal elegido entre el titanio o el cromo o de una aleación de níquel o de cromo. La presencia de capa(s) de bloqueador(es) hace que el apilamiento sea templable cuando la capa funcional es de metal, en el sentido en que el apilamiento presenta propiedades ópticas similares antes y después del templado.

25 La capa funcional, principalmente cuando es de nitruro, puede tener encima una capa suplementaria de nitruro, por ejemplo de nitruro de niobio, de titanio, de zirconio o de cromo. Esta capa suplementaria permite eventualmente ajustar más fácilmente las propiedades de reflexión, principalmente los valores cromáticos.

30 Preferentemente, se interpone al menos una capa de sílice entre la al menos una capa dieléctrica superior y la al menos una capa de óxido de titanio al menos parcialmente cristalizado en forma de anatasa y/o entre el sustrato y la capa dieléctrica inferior más próxima al sustrato. Esta capa suplementaria permite mejorar la actividad fotocatalítica del revestimiento. En la segunda alternativa, las variaciones de color en reflexión del apilamiento unidas a eventuales variaciones de espesor de la capa de sílice se minimizan. En la primera alternativa, en cambio, el espesor y la homogeneidad de la capa de sílice deben controlarse perfectamente para un buen dominio del color en reflexión del apilamiento. La o cada capa de sílice tiene preferentemente un espesor comprendido entre 5 y 100 nm, principalmente entre 10 y 40 nm. La capa de sílice puede ser pura o dopada, por ejemplo con átomos de aluminio.

Los apilamientos preferidos son los siguientes:

- Vidrio / Si_3N_4 / NbN / Si_3N_4 / TiO_2
- Vidrio / Si_3N_4 / NbN / Si_3N_4 / SiO_2 / TiO_2
- 40 • Vidrio / SiO_2 / Si_3N_4 / NbN / Si_3N_4 / TiO_2
- Vidrio / SiO_2 / Si_3N_4 / NbN / Si_3N_4 / SiO_2 / TiO_2
- Vidrio / Si_3N_4 / WN / Si_3N_4 / TiO_2
- Vidrio / Si_3N_4 / WN / Si_3N_4 / SiO_2 / TiO_2
- Vidrio / SiO_2 / Si_3N_4 / WN / Si_3N_9 / TiO_2
- 45 • Vidrio / SiO_2 / Si_3N_4 / WN / Si_3N_4 / SiO_2 / TiO_2
- Vidrio / Si_3N_4 / Ti / Nb / Ti / Si_3N_4 / TiO_2
- Vidrio / Si_3N_9 / Ti / Nb / Ti / Si_3N_4 / SiO_2 / TiO_2
- Vidrio / SiO_2 / Si_3N_4 / Ti / Nb / Ti / Si_3N_4 / TiO_2
- Vidrio / SiO_2 / Si_3N_4 / Ti / Nb / Ti / Si_3N_4 / SiO_2 / TiO_2

En estos ejemplos no limitativos de apilamientos según la invención, la capa de bloqueador de titanio se puede reemplazar por una capa de cromo. Las gamas de espesores para las diferentes capas de apilamiento son las descritas anteriormente y no se mencionan aquí para no recargar el texto.

5 El óxido de titanio puede ser puro o dopado, por ejemplo con metales de transición (por ejemplo W, Mo, V o Nb), iones lantánidos o metales nobles (tales como por ejemplo platino o paladio), o también átomos de nitrógeno o de carbono. Estas diferentes formas de dopaje permiten bien aumentar la actividad fotocatalítica del material, o bien desplazar la banda del óxido de titanio hacia longitudes de onda próximas al campo del visible o comprendidas en este campo.

10 La capa de óxido de titanio normalmente es la última capa del apilamiento depositada sobre el sustrato, dicho de otra forma la capa del apilamiento más alejada del sustrato. En efecto, es importante que la capa fotocatalítica esté en contacto con la atmósfera y sus contaminantes. Sin embargo, es posible depositar sobre la capa fotocatalítica una capa muy delgada, generalmente discontinua o porosa. Se puede tratar por ejemplo de una capa a base de metales nobles destinada a aumentar la actividad fotocatalítica del material. También se puede tratar de capas delgadas hidrófilas, por ejemplo de sílice, tal como se indica en las solicitudes WO2005/040058 ó 2007/045805.

15 El espesor de la capa de óxido de titanio está preferentemente comprendido entre 5 y 50 nm, principalmente entre 5 y 20 nm.

La utilización de un apilamiento sobre una sola cara del sustrato permite simplificar considerablemente el procedimiento de depósito, reducir el coste, y evitar los riesgos de deterioro de las capas durante el transporte o la manipulación.

20 El material según la invención presenta preferentemente una transmisión energética (en los términos de la norma NF EN 410:1998) comprendida entre 2 y 70%, principalmente entre 5 y 65%.

La invención tiene también como objetivo un procedimiento de obtención de un material, en el que se depositan las capas del apilamiento por pulverización catódica por magnetrón o depósito químico en fase de vapor (CVD).

25 En el procedimiento de pulverización catódica, principalmente asistido por campo magnético (procedimiento magnetrón), las especies excitadas de un plasma arrancan los átomos de una diana situada frente al sustrato que se va a recubrir. Para el depósito de la capa de óxido de titanio, la diana puede ser principalmente de titanio metálico o de TiO_x , teniendo que contener el plasma oxígeno (se habla de pulverización catódica reactiva). También es posible depositar capas de Si_3N_4 o de SiO_2 mediante una diana de silicio, dopado con aluminio, en un plasma que contiene argón y respectivamente nitrógeno u oxígeno. La capa funcional de metal o de nitruro se puede depositar mediante
30 una diana metálica, respectivamente en atmósfera inerte (por ejemplo de argón) o en atmósfera reactiva que contenga nitrógeno.

El depósito químico en fase de vapor, generalmente llamado por su acrónimo inglés CVD es un procedimiento de pirólisis a base de precursores gaseosos que se descomponen bajo el efecto del calor del sustrato. En el caso del
35 óxido de titanio, los precursores pueden ser por ejemplo tetracloruro de titanio, tetraisopropóxido de titanio o tetraortobutóxido de titanio.

La etapa de depósito va seguida preferentemente por un tratamiento térmico, principalmente del tipo templado, abombamiento, recocido, o por un tratamiento rápido mediante una radiación láser o una llama, principalmente
40 cuando la capa de óxido de titanio se ha depositado por pulverización catódica. Este tratamiento térmico está destinado a cristalizar el óxido de titanio en forma de anatasa. El tratamiento rápido es un tratamiento preferentemente tal como el descrito en la solicitud WO2008/096089.

La invención también tiene como objetivo un acristalamiento que comprende al menos un material según la invención. El acristalamiento puede ser simple o múltiple (principalmente doble o triple) en el sentido que puede comprender varias hojas de vidrio facilitando un espacio lleno de gas. El acristalamiento también puede ser laminado y/o templado y/o endurecido y/o abombado. En el caso de un acristalamiento simple o múltiple, el revestimiento de
45 control solar se deposita preferentemente en la cara 1.

El acristalamiento de control solar obtenido de esta manera presenta además propiedades autolimpiadoras, antiincrustaciones, antivaho y de mejora de la visión en tiempo de lluvia. Cuando la capa funcional es un metal, por ejemplo Nb, la emisividad del apilamiento se ve reducida, típicamente a valores de 0,5 o menos, incluso 0,3. El apilamiento presenta por lo tanto a la vez propiedades de control solar y de baja emisividad. Cuando el apilamiento
50 se deposita en la cara 1, esta última propiedad es particularmente ventajosa para limitar la condensación (vaho y/o escarcha) sobre la superficie de dobles acristalamientos, en particular cuando están inclinados (por ejemplo, cuando están integrados en cubiertas o verandas). La presencia de una capa de baja-emisividad en la cara 1 permite limitar los intercambios de calor con el exterior durante la noche, y por lo tanto mantener una temperatura de superficie del vidrio superior al punto de rocío. La aparición de vaho o de escarcha por lo tanto está fuertemente atenuada incluso
55 totalmente suprimida.

En el caso de un acristalamiento simple, el apilamiento también se puede depositar en la cara 2, proporcionando propiedades de facilidad de limpieza y antivaho.

5 La otra cara del sustrato revestido según la invención, o en caso necesario una cara de otro sustrato de acristalamiento múltiple, puede ser revestida por otra capa funcional o por un apilamiento de capas funcionales. Se puede tratar principalmente de otra capa fotocatalítica, por ejemplo otro apilamiento según la invención. También se puede tratar de capas o apilamientos con función térmica, principalmente antisolares o de baja emisividad, por ejemplo apilamientos que comprenden una capa de plata protegida por capas dieléctricas. También se puede tratar de una capa espejo, principalmente a base de plata. Se puede tratar finalmente de una laca o de un esmalte destinado a hacer opaco el acristalamiento para convertirlo en un panel de revestimiento de fachada denominado antepecho. El antepecho se deposita sobre la fachada a los lados de los acristalamientos no opacificados y permite obtener fachadas completamente acristaladas y homogéneas desde el punto de vista estético.

10 La invención tiene finalmente como objetivo la utilización de un acristalamiento según la invención como acristalamiento de control solar para la construcción o los vehículos (terrestres, aéreos o ferroviarios). El acristalamiento según la invención se emplea preferentemente en la cara 1, en el sentido en que el apilamiento se coloca en el exterior del edificio o del vehículo. En el marco de aplicaciones en el campo de la construcción, los acristalamientos se emplean preferentemente en verandas, fachadas o en cubiertas. Para aplicaciones en automóviles, los acristalamientos pueden formar ventajosamente techos.

La invención se comprenderá mejor con la exposición de los ejemplos no limitativos que siguen.

20 Todos los ejemplos, comparativos o según la invención, se realizan mediante un depósito por pulverización catódica por magnetrón sobre sustratos de vidrio claro comercializado con la marca Planilux por la solicitante.

25 Las capas de nitruro de silicio se obtienen a partir de una diana de silicio dopada al 8% en masa de aluminio, en una atmósfera compuesta por un 45% de argón y un 55% de nitrógeno. Las capas de niobio se obtienen a partir de una diana de niobio en atmósfera de argón. Las capas de nitruro de niobio recurren al mismo tipo de diana, pero en atmósfera compuesta por un 45% de argón y un 55% de nitrógeno. Las capas de titanio se obtienen mediante una diana de titanio en atmósfera de argón. Las capas de óxido de titanio se obtienen por su parte a partir bien de una diana de titanio en una atmósfera compuesta por argón y oxígeno o bien a partir de una diana de óxido de titanio sub-estequiométrico en atmósfera de argón enriquecida con un 1% de oxígeno. Las capas de sílice se obtienen mediante una diana de silicio dopada al 8% en masa de aluminio, en una atmósfera compuesta por un 75% de argón y un 25% de oxígeno.

30 **1ª serie de ejemplos**

La tabla 1 presenta la composición y espesor del ejemplo comparativo C1 y ejemplos según la invención 1 a 5. El apilamiento se realiza según el orden de la tabla, correspondiendo la primera línea a la capa más alejada del sustrato y la última línea a la que está en contacto con el sustrato. Como en el resto de la descripción, los espesores son espesores físicos expresados en nm.

35 Tabla 1

	C1	1	2	3	4	5
TiO ₂	0	10	10	10	10	10
SiO ₂	0	0	0	23	20	10
Si ₃ N ₄	31	31,1	18	18	0	5
NbN	6, 6	6, 6	6,8	6, 8	7,0	7,0
Si ₃ N ₄	11,3	11,3	12	12	20	20

La tabla 2 siguiente indica las propiedades ópticas del ejemplo comparativo C1 y ejemplos según la invención 1 a 5. Se reproducen:

- la transmisión luminosa (TL) y las reflexiones luminosas del lado del vidrio (RL_v) y del lado de las capas (RL_c), así como la transmisión energética (TE) en los términos de la norma NF EN 410:1998,
- los valores cromáticos L*a*b* correspondientes (en transmisión y en reflexión del lado del vidrio y del lado de las capas), calculadas tomando en consideración el iluminante D65 y el observador estándar CIE-1931.

Tabla 2

	C1	1	2	3	4	5
TL (%)	50,2	54,2	51,7	57,2	55,2	51,1
L*	76,2	78,6	77,1	80,3	79,2	76,7
a*	-1,5	-1,4	-1,3	-1,6	-1,2	-1,3
b*	-1,8	-2,1	-1,6	-3,3	-2,0	-2,7
RL _c (%)	16,7	14,0	17,3	8,9	15,4	17,4
L*	47,8	44,3	48,6	35,8	46,2	48,8
a*	0,6	0,6	0,6	1,5	-0,7	0,1
b*	0,7	1,9	-0,3	11,8	4,0	2,1
RL _v (%)	17,0	25,3	19,9	20,8	16,8	15,8
L*	48,2	57,3	51,7	52,8	48,0	46,6
a*	-1,1	-2,8	-1,2	-3,1	-1,9	-1,0
b*	-9,8	-8,1	-11,1	-3,2	-8,0	-9,5
TE (%)	45,3	49,0	47,6	50,9	50,2	46,0

Las muestras de los ejemplos C1 y 1 a 5 se someten a continuación a un tratamiento de recocido, a una temperatura de 620°C durante 10 minutos.

- 5 La tabla 3 siguiente indica las propiedades ópticas del ejemplo comparativo C1 y ejemplos según la invención 1 a 5 después de este tratamiento de recocido. Indica también las variaciones de color en transmisión y reflexión inducidas por el recocido. Estas variaciones se expresan por la magnitud ΔE^* (que corresponde a la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las diferencias de valores cromáticos antes y después de recocido). El índice t, v, o c corresponde respectivamente a la transmisión, la reflexión del lado del vidrio y la reflexión del lado de la capa.

10

Tabla 3

	C1	1	2	3	4	5
TL (%)	51,6	54	51,4	56,6	56,9	50,4
L*	77,0	78,4	76,9	79,9	80,1	76,3
a*	-1,6	-1,9	-1,8	-2,0	-1,4	-1,5
b*	-2,4	-2,8	-2,9	-3,9	-2,9	-3,5
RL _c (%)	15,6	11,9	15,3	6,8	14,5	16,4
L*	46,5	41,1	46,0	31,3	44,9	47,5
a*	1,2	2,0	1,7	3,8	0,3	0,8
b*	0,4	0,0	0,1	8,8	3,7	2,9
RL _v (%)	15,4	24,7	19,2	20,6	16,5	15,4

	C1	1	2	3	4	5
L*	46,2	56,8	50,9	52,5	47,6	46,2
a*	0,7	-2,8	-0,9	-3,1	-1,4	-0,6
b*	-9,6	-8,1	-11,5	-3,1	-8,2	-10,1
TE (%)	46,2	47,6	45,9	49,1	51,8	44,8
ΔE^*_t	1,0	0,9	1,4	0,9	1,3	0,9
ΔE^*_c	1,5	3,9	2,9	5,8	1,7	1,6
ΔE^*_v	2,8	0,5	0,9	0,2	0,6	0,8

Los valores bajos de ΔE^* muestran que los apilamientos no ven evolucionar sus propiedades colorimétricas de forma significativa debido al tratamiento de recocido.

5 La actividad fotocatalítica de las muestras comparativas C1 y según la invención 1 a 5 se ha medido según el siguiente ensayo.

10 Una disolución acuosa de azul de metileno se coloca en contacto con una célula estanca con el sustrato revestido (formando este último el fondo de la célula). Después de una exposición a radiación ultravioleta durante 30 minutos, la concentración de azul de metileno se evalúa midiendo la transmisión luminosa. El valor de la actividad fotocatalítica, expresada en $\text{g.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$, corresponde a la disminución de la concentración de azul de metileno por unidad de tiempo de exposición.

La tabla 4 siguiente reproduce los resultados obtenidos.

Tabla 4

	Actividad fotocatalítica
C1	0
1	15
2	21
3	30
4	34
5	32

15 La presencia de una capa de sílice entre la segunda capa dieléctrica y la capa fotocatalítica permite por lo tanto aumentar de forma importante la actividad fotocatalítica del revestimiento. El análisis por espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS) confirma que la cantidad en el interior de la capa fotocatalítica es bastante menor cuando la capa de sílice está presente.

2ª serie de ejemplos

20 La tabla 5 presenta la composición y el espesor del ejemplo comparativo C2 y ejemplos según la invención 6 y 7. El apilamiento se realiza en el orden de la tabla, correspondiendo la primera línea a la capa más alejada del sustrato y la última línea a la que está en contacto con el sustrato. Como en el resto de la descripción, los espesores son espesores físicos expresados en nm.

Tabla 5

	C2	6	7
TiO ₂	0	11,6	11,6
SiO ₂	0	10,6	10,6
Si ₃ N ₄	31	11	5,3
NbN	7,0	7,4	7,4
Si ₃ N ₄	11	10	10

Las muestras C2 y 6 y 7 se han sometido a un tratamiento de templado. Las propiedades ópticas de las muestras después del templado se recogen en la tabla 6.

5

Tabla 6

	C2	6	7
TL (%)	51,4	52,5	51,5
L*	76,9	77,6	77,0
a*	-1,5	-1,8	-1,8
b*	0,2	-2,0	-1,9
RL _c (%)	16,9	14,4	15,4
L*	48,1	44,8	46,2
a*	0,4	0,6	0,7
b*	0,9	4,0	2,7
RL _v (%)	18,5	17,6	15,4
a*	-1,1	-2,0	-1,4
b*	-9,6	-11,1	-11,6

Las muestras C2, 6 y 7 templadas se han sometido a diferentes ensayos de durabilidad climática descritos en la norma EN 1096-2:2001. Se trata de los ensayos:

- de resistencia a la condensación, según el anexo B de la norma EN 1096-2:2001, señalado como «HH»
- 10 • de resistencia a los ataques ácidos, según el anexo C de la norma mencionada anteriormente, señalado como «SO₂»,
- de resistencia a niebla salina neutra, según el anexo D de la norma mencionada anteriormente, señalado como «BSN».

15 La tabla 7 indica los resultados en términos de control visual y de variaciones colorimétricas y de reflexión y de transmisión luminosas después de 56 días de ensayos. En las líneas «control visual», «OK» indica un éxito- ningún fallo, «NOK» indica un fallo.

Tabla 7

		C2	6	7
BSN	Control visual	NOK	OK	OK
	ΔE^*_c	1,7	0,2	0,6
	ΔRL_c	1,1	0,2	0,4
	ΔTL	0,7	0,1	0,3
HH	Control visual	NOK	OK	OK
	ΔE^*_c	0,4	0,4	0,4
	ΔRL_c	0,1	0,1	0,3
	ΔTL	0,3	0,2	0,4
SO ₂	Control visual	OK	OK	OK
	ΔE^*_c	0,4	0,5	0,5
	ΔRL_c	0,2	0,2	0,3
	ΔTL	0,2	0,2	0,2

5 Las muestras C2, 6 y 7 templadas también han sido sometidas a un ensayo de envejecimiento acelerado que consiste en sumergirlas en agua desmineralizada hirviendo durante 2 horas. Las variaciones colorimétricas debidas a dicho tratamiento se presentan en la tabla 8.

Tabla 8

	C2	6	7
ΔTL	0,40	0,08	0,08
ΔE^*_t	0,35	0,04	0,05
ΔRL_c	0,61	0,10	0,03
ΔE^*_c	1,03	0,16	0,06
ΔRL_v	0,61	0,10	0,03
ΔE^*_v	1,03	0,16	0,06

10 Los apilamientos según la invención presentan globalmente una mejor resistencia climática que el apilamiento comparativo, principalmente al ensayo acelerado de agua hirviendo así como a los ensayos de resistencia a la condensación y a la niebla salina neutra. La capa de óxido de titanio, además de proporcionar propiedades fotocatalíticas, mejora por lo tanto de forma considerable la durabilidad climática de los acristalamientos según la invención, lo que permite posicionar el apilamiento en la cara 1.

15 En comparación, las capas de control solar que comprenden una capa de plata entre varias capas de nitruro de silicio y recubierta con una capa de óxido de titanio no pasan los ensayos BSN, HH y SO₂, incluso después de 21 días de ensayos.

3ª serie de ejemplos

5 La tabla 9 presenta la composición y el espesor del ejemplo comparativo C3 y del ejemplo según la invención 8. El apilamiento se realiza en el orden de la tabla, correspondiendo la primera línea a la capa más alejada del sustrato y la última línea a la que está en contacto con el sustrato. Como en el resto de la descripción, los espesores son espesores físicos expresados en nm.

Tabla 9

	C3	8
TiO ₂	0	5
Si ₃ N ₄	45	38
Ti	1	1
Nb	19	19
Ti	1	1
Si ₃ N ₄	40	40

La tabla 10 recoge las propiedades colorimétricas y energéticas de los ejemplo C3 y 8 después de templado. El término «TE» corresponde a la transmisión energética en los términos de la norma NF EN 410:1998.

10

Tabla 10

	C3	8
TL (%)	26,2	27,3
TE (%)	18,7	19,4
L*	58,3	59,2
a*	-4,3	-4,6
b*	4,3	3,4
RL _c (%)	10,2	10,3
L*	38,3	38,4
a*	16,0	16,5
b*	-7,8	-4,7
RL _v (%)	27,4	26,7
L*	59,4	58,7
a*	-3,0	-3,3
b*	2,6	1,6

Las muestras tal cual y templadas han sido sometidas a un ensayo de envejecimiento acelerado que consiste en sumergirlas en agua desmineralizada hirviendo durante 2 horas. Las variaciones colorimétricas debidas a dicho tratamiento se presentan en la tabla 11.

Como se indica anteriormente en el texto, estas variaciones se expresan por la magnitud ΔE^* (que corresponde a la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las diferencias de valores cromáticos $L^*a^*b^*$ antes y después de recocido). El índice t, v, o c corresponde respectivamente a la transmisión, la reflexión del lado del vidrio y la reflexión del lado de la capa.

5

Tabla 11

	C3	8
No templado		
ΔE^*_t	6,7	0,1
ΔE^*_c	36,0	0,2
ΔE^*_v	5,3	0,1
Templado		
ΔE^*_t	4,7	0,2
ΔE^*_c	28,4	0,3
ΔE^*_v	3,6	0,1

La muestra comparativa presenta un aspecto de degradación grande, principalmente en reflexión del lado de la capa, mientras que la muestra según la invención no ve modificadas sus propiedades ópticas.

- 10 Las muestras también han sido sometidas al ensayo BSN (resistencia a la niebla salina neutra) descrito en el anexo D de la norma EN 1096-2:2001. La variación colorimétrica en reflexión, del lado del vidrio y del lado de la capa está indicada en la tabla 12.

Tabla 12

	C3	8
ΔE^*_v	3,7	0,1
ΔE^*_c	33,4	0,7

- 15 Aquí también, la muestra comparativa presenta una modificación muy grande del aspecto, al contrario que la muestra según la invención.

La excelente durabilidad climática conferida por la capa fotocatalítica permite utilizar el acristalamiento de control solar en la cara 1, por lo tanto presentando el apilamiento de capas hacia el exterior del edificio.

- 20 Además, el ejemplo 8 presenta una emisividad normal en los términos de la norma EN 12898 de 0,2, ya sea antes o después del templado. Esta baja emisividad permite limitar el enfriamiento de la superficie exterior del acristalamiento durante la noche y en consecuencia obtener un efecto de reducción o de supresión de la condensación (vaho y/o escarcha) cuando el apilamiento se coloca en la cara 1 del acristalamiento. Este efecto está particularmente marcado en el caso de dobles acristalamientos inclinados, por ejemplo en cubiertas o verandas.

4ª serie de ejemplos

- 25 La tabla 13 presenta la composición y el espesor de los ejemplos 9 a 12. El apilamiento se realiza en el orden de la tabla, correspondiendo la primera línea a la capa más alejada del sustrato y la última línea a la que está en contacto con el sustrato. Como en el resto de la descripción, los espesores son espesores físicos expresados en nm.

Tabla 13

	9	10	11	12
TiO ₂	15	10	10	10
SiO ₂	0	0	0	20
Si ₃ N ₄	10	10	20	20
NbN	6	6	7	7
Si ₃ N ₄	11	11	11	11
SiO ₂	0	0	20	0

La tabla 14 recoge las propiedades colorimétricas y energéticas de los ejemplos 9 y 10. Los términos «TE», «RE», «g» corresponden respectivamente a la transmisión energética, a la reflexión energética y al factor solar en los términos de la norma NF EN 410:1998.

Tabla 14

	9	10
TL (%)	51,5	51,2
L*	77	76,8
a*	-1,1	-1,0
b*	0	0
RL _c (%)	18, 1	18,4
L*	49, 6	50
a*	0,5	0,3
b*	-1	-1
RL _v (%)	19,2	15
L*	50, 9	45,6
a*	-0,8	-0,4
b*	-12,1	-10, 9
TE (%)	49,0	48, 8
RE (%)	18,4	18, 6
g	0,581	0,581

Los apilamientos 9 y 10 presentan un tono en reflexión del lado de la capa particularmente neutro.

En la tabla 15 se pueden encontrar las propiedades ópticas de los ejemplos 11 y 12. El valor ΔE^* corresponde aquí a la variación de color en reflexión del lado de la capa debida a una variación de espesor de +/- 10% en relación a la capa de SiO₂.

Tabla 15

	11	12
TL (%)	49,9	54,7
L*	76,0	78,9
a*	-1,1	-1,5
b*	-1,3	-2,5
RL _c (%)	15,7	8,3
L*	46,6	34,5
a*	0,6	2,6
b*	3,8	16,6
RL _v (%)	20,8	21,9
L*	52,7	53,9
a*	-1,4	-3,3
b*	-10,6	-2,0
TE (%)	47,2	50,8
ΔE^*	0,1	3,7

5 De la comparación de los valores de ΔE^* se desprende que el posicionamiento de la capa de sílice en contacto con el sustrato de vidrio permite minimizar las variaciones de tono en reflexión debidas a eventuales variaciones de espesor de esta misma capa de sílice. Por el contrario, cuando la capa de sílice está colocada debajo de la capa fotocatalítica, cualquier modificación de su espesor produce una variación de tono grande.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Material que comprende un sustrato de vidrio revestido en al menos una de sus caras con un apilamiento de capas delgadas que comprende desde dicho sustrato al menos una capa dieléctrica inferior, al menos una capa funcional de metal o nitruro metálico, al menos una capa dieléctrica superior y al menos una capa de óxido de titanio al menos parcialmente cristalizado en forma de anatasa, siendo dicho metal o nitruro metálico a base de Nb, NbN, W, WN, Ta, TaN o de una cualquiera de sus aleaciones o disoluciones sólidas.
- 2.** Material según la reivindicación 1, tal que el apilamiento de capas delgadas no comprende capas de plata o de cobre.
- 10 **3.** Material según una de las reivindicaciones anteriores, tal que el espesor de la capa funcional de metal o de nitruro metálico varía entre 3 y 50 nm, principalmente entre 5 y 30 nm.
- 4.** Material según una de las reivindicaciones anteriores, tal que la al menos una capa dieléctrica inferior y/o la al menos una capa dieléctrica superior se elige entre el óxido, el nitruro o el oxinitruro de silicio o de aluminio, el óxido de estaño o el óxido mixto de estaño y de zinc.
- 15 **5.** Material según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa funcional es metálica, y se interpone una capa de bloqueador entre la capa funcional y la capa dieléctrica superior más próxima a la capa funcional, incluso también entre la capa funcional y la capa dieléctrica inferior más próxima a la capa funcional.
- 6.** Material según la reivindicación anterior, tal que la capa de bloqueador es de un metal elegido entre el titanio o el cromo o de una aleación de níquel y de cromo.
- 20 **7.** Material según una de las reivindicaciones anteriores, tal que se interpone al menos una capa de sílice entre la al menos una capa dieléctrica superior y la al menos una capa de óxido de titanio.
- 8.** Material según una de las reivindicaciones anteriores, tal que se interpone al menos una capa de sílice entre el sustrato y la capa dieléctrica inferior más próxima al sustrato.
- 9.** Material según una de las reivindicaciones anteriores, tal que el apilamiento se elige entre los siguientes apilamientos:
- 25 - Vidrio / Si₃N₄ / NbN / Si₃N₄ / TiO₂
 - Vidrio / Si₃N₄ / NbN / Si₃N₄ / SiO₂ / TiO₂
 - Vidrio / SiO₂ / Si₃N₄ / NbN / Si₃N₄ / TiO₂
 - Vidrio / SiO₂ / Si₃N₄ / NbN / Si₃N₄ / SiO₂ / TiO₂
 - Vidrio / Si₃N₄ / WN / Si₃N₄ / TiO₂
- 30 - Vidrio / Si₃N₄ / WN / Si₃N₄ / SiO₂ / TiO₂
 - Vidrio / SiO₂ / Si₃N₄ / WN / Si₃N₄ / TiO₂
 - Vidrio / SiO₂ / Si₃N₄ / WN / Si₃N₄ / SiO₂ / TiO₂
 - Vidrio / Si₃N₄ / Ti / Nb / Ti / Si₃N₄ / TiO₂
 - Vidrio / Si₃N₄ / Ti / Nb / Ti / Si₃N₄ / SiO₂ / TiO₂
- 35 - Vidrio / SiO₂ / Si₃N₄ / Ti / Nb / Ti / Si₃N₄ / TiO₂
 - Vidrio / SiO₂ / Si₃N₄ / Ti / Nb / Ti / Si₃N₄ / SiO₂ / TiO₂
- 10.** Material según una de las reivindicaciones anteriores, tal que el espesor de la capa de óxido de titanio está comprendido entre 5 y 50 nm, principalmente entre 5 y 20 nm.
- 40 **11.** Procedimiento de obtención de un material según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se depositan las capas del apilamiento por pulverización catódica por magnetrón o depósito químico en fase de vapor.
- 12.** Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que la etapa de depósito va seguida de un tratamiento térmico, principalmente del tipo templado, abombamiento, recocido, o un tratamiento rápido mediante radiación láser o una llama.
- 13.** Acristalamiento que comprende al menos un material según una de las reivindicaciones de material anteriores.

14. Utilización de un acristalamiento según la reivindicación anterior como acristalamiento de control solar para la construcción o los vehículos.

15. Utilización según la reivindicación anterior, en la que el apilamiento se coloca en el exterior del edificio o del vehículo.