

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 258**

51 Int. Cl.:

**B32B 17/10** (2006.01)

**B60J 3/00** (2006.01)

**G02B 5/02** (2006.01)

**G02B 27/01** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2013 E 13744728 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2872328**

54 Título: **Elemento transparente de reflexión difusa que comprende una capa sol-gel**

30 Prioridad:

**13.07.2012 FR 1256760**

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

**04.10.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**EHRENSPERGER, MARIE-VIRGINIE y  
GUILLEMOT, FRANÇOIS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 585 258 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).

## DESCRIPCION

Elemento transparente de reflexión difusa que comprende una capa sol-gel

**Campo de la técnica**

La presente invención se refiere a un elemento en capas transparente con la propiedad de reflexión difusa.

- 5 El elemento en capas puede ser rígido o flexible. Puede tratarse en particular de un acristalamiento, constituido por ejemplo a base de vidrio o de material polímero. Puede tratarse igualmente de una película flexible a base de material polímero, principalmente apto para colocarse sobre una superficie con el fin de conferirle propiedades de reflexión difusa mientras preserva sus propiedades de transmisión.

- 10 Los acristalamientos conocidos comprenden los acristalamientos transparentes estándares, que dan lugar a una transmisión y una reflexión especulares de una radiación incidente sobre el acristalamiento, y los acristalamientos translúcidos, que dan lugar a una transmisión y una reflexión difusas de una radiación incidente sobre el acristalamiento.

- 15 De manera habitual, la reflexión para un acristalamiento se denomina difusa cuando una radiación incidente sobre el acristalamiento con un ángulo de incidencia dado es reflejada por el acristalamiento en diferentes direcciones. La reflexión por un acristalamiento se dice que es especular cuando una radiación incidente sobre el acristalamiento con un ángulo de incidencia dado es reflejada por el acristalamiento con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia. De manera análoga, la transmisión a través de un acristalamiento se dice que es especular cuando una radiación incidente sobre el acristalamiento con un ángulo de incidencia dado es transmitida por el acristalamiento con un ángulo de transmisión igual al ángulo de incidencia.

- 20 Un inconveniente de los acristalamientos transparentes estándares es que reenvían reflejos netos, como un espejo, lo que no es deseable para ciertas aplicaciones. Así, cuando un acristalamiento se utiliza para una ventana de un edificio o una pantalla de visualización, es preferible limitar la presencia de reflejos, que reducen la visibilidad a través del acristalamiento. Los reflejos netos sobre un acristalamiento pueden generar igualmente riesgos de deslumbramiento, con consecuencias en términos de seguridad, por ejemplo cuando los faros de vehículos se reflejan sobre fachadas acristaladas de edificios. Este problema se plantea particularmente para las fachadas acristaladas de aeropuertos. En efecto, es esencial suprimir todo riesgo de deslumbramiento de los pilotos al acercarse a las terminales.

- 25 Además, los acristalamientos translúcidos, si tienen la ventaja de no generar reflejos netos, sin embargo no permiten tener una visión clara a través del acristalamiento.

- 30 Estos inconvenientes son los que pretende remediar más particularmente la invención proponiendo un elemento en capas que permite tener a la vez una excelente visión neta a través del elemento, limitar las reflexiones de tipo "espejo" sobre el elemento, y favorecer las reflexiones difusas sobre el elemento.

- 35 El solicitante ha descubierto que la utilización de un elemento en capas transparente de reflexión difusa particular utilizado en un acristalamiento permite obtener un acristalamiento transparente en transmisión y que presenta una reflexión difusa. Estas propiedades se obtienen principalmente gracias a un apilamiento particular de capas que presenta índices de refracción y una geometría definidos. En resumen, el elemento en capas comprende una capa central constituida por dos materiales dieléctricos o metálicos, preferiblemente una capa delgada o un apilamiento de capas delgadas, enmarcada(s) por dos capas externas, una capa externa superior y una capa externa inferior constituidas por materiales dieléctricos que presentan sustancialmente el mismo índice de refracción. En este elemento en capas, cada superficie de contacto ( $S_0, S_1, \dots, S_k$ ) entre dos capas adyacentes del elemento en capas que son una dieléctrica y la otra metálica, o que son dos capas dieléctricas de índices de refracción diferentes, está texturada y paralela a otras superficies de contacto texturadas entre dos capas adyacentes que son una dieléctrica la otra metálica o que son dos capas dieléctricas de índices de refracción diferentes.

- 45 El solicitante ha descubierto que las propiedades ventajosas del elemento en capas de la invención se deben en particular a la similitud de índices entre las capas externas, es decir al hecho de que estas dos capas tienen sustancialmente el mismo índice de refracción. Según la invención, la similitud de índices o la diferencia de índices corresponde al valor absoluto de la diferencia de índice de refracción a 589 nm entre los materiales dieléctricos constitutivos de las dos capas externas del elemento en capas. Cuanto menor es la diferencia de índices, más neta será la visión a través del acristalamiento. El solicitante ha descubierto que se obtiene una excelente visión con una similitud de índices inferior a 0,050, preferiblemente inferior a 0,030 y mejor inferior a 0,015.

- 50 Varias configuraciones y procedimientos de preparación para el elemento en capas son posibles, que varían principalmente por la elección de los materiales que constituyen la capa externa inferior y la capa central. La capa externa inferior constituida por materiales dieléctricos se elige entre:

- 55 - los sustratos transparentes en los cuales una de las superficies principales está texturada y la otra lisa, preferiblemente los sustratos en vidrio mineral u orgánico, elegidos entre los polímeros, vidrios, cerámicas,

- las capas de material dieléctrico, por ejemplo depositado con magnetrón, elegidos entre los óxidos, nitruros o halogenuros de uno o varios metales de transición, no metales o metales alcalinotérreos,
- las capas a base de materiales endurecibles inicialmente en un estado viscoso, líquidos o pastosos adaptados a operaciones de conformación comprende:

- 5
  - o materiales fotorreticulables y/o fotopolimerizables,
  - o las capas depositadas por un procedimiento sol-gel,
- los separadores o laminados de material plástico termoformable o sensible a la presión que pueden ser preferiblemente a base de polímeros elegidos entre polibutiratos de vinilo (PVB), policloruros de vinilo (PVC), poliuretanos (PU), polietilenos tereftalatos (PET) o copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA).

10 Entre estos materiales, algunos son particularmente interesantes respecto de su disponibilidad y/o de su precio, por ejemplo, los sustratos rugosos o texturados en vidrio de tipo Satinovo® comercializado por Saint-Gobain.

15 Como se ha explicado anteriormente, para obtener una visión particularmente neta a través del acristalamiento, la variación del índice de refracción entre la capa externa inferior constituida por un sustrato rugoso y el material que constituye la capa externa superior del elemento en capas es preferiblemente inferior a 0,050, y mejor inferior a 0,015.

20 Sin embargo, entre los materiales propuestos para constituir las capas externas superiores, no siempre es posible obtener una variación del índice tan baja como 0,015. Por ejemplo, para los vidrios estándares, el índice de un vidrio del mismo tipo puede variar de una fábrica a otra entre 1,517 y 1,523. Esta variación del orden de 0,006 no es despreciable dentro del intervalo de aceptación de diferencia de índices preferible para un acristalamiento que comprende el elemento transparente de reflexión difusa.

Por consiguiente, cuando un sustrato de vidrio texturado se elige como capa externa inferior, no es posible, si se busca una excelente nitidez, elegir para la capa externa superior todo tipo de materiales de la lista dada anteriormente para las capas externas inferiores.

25 El solicitante ha descubierto de manera sorprendente que la utilización específica de una capa sol-gel particular como capa externa superior del elemento en capas permite preparar fácilmente elementos en capas transparentes de reflexión difusa con similitudes de índices que pueden ser principalmente inferiores a 0,015. La capa sol-gel de la invención presenta, en función de las proporciones de los diferentes compuestos precursores que la constituyen, un índice de refracción adaptable que puede variar principalmente dentro de intervalo que va de 1,459 a 1,700, preferiblemente 1,502 a 1,538.

30 Gracias a la solución de la invención, por lo tanto es posible adaptar con precisión el índice de refracción de manera a asegurar que la diferencia de índices entre la capa externa inferior y la capa externa superior sea inferior a un valor definido.

35 La formulación flexible en cuanto al índice de la capa sol-gel de la invención permite obtener elementos en capas transparentes que presentan una calidad constante en cuanto al comportamiento óptico, no importa la proveniencia del sustrato o la naturaleza del sustrato. Además, igualmente es posible utilizar como capa externa inferior sustratos de plástico que tienen un índice significativamente más elevado.

La elección específica de una capa sol-gel como capa externa superior del elemento en capas permite:

- concordar precisamente el índice de la capa externa inferior mientras que eso no es posible con otros tipos de capa externa,
- 40 - adaptarse al índice preciso del vidrio en función de su proveniencia,
- obtener una composición ajustable en función de la naturaleza de la capa externa inferior bien sea mineral u orgánica,
- añadir un componente que de un aspecto coloreado a la capa sol-gel,
- 45 - aplicar la capa externa sobre superficies complejas de tamaños diferentes y sin necesitar de equipos pesados;
- obtener deposiciones homogéneas en superficie, en composición y en espesor.

A este efecto, la invención tiene por objetivo un elemento en capas (1) transparente que tiene dos superficies principales externas (2A, 4A) lisas, caracterizado porque el elemento en capas comprende:

- dos capas externas, una capa externa inferior (2) y una capa externa superior (4), que forman cada una, una de las dos superficies principales externas (2A, 4A) del elemento en capas y que están constituidas por materiales dieléctricos que tienen sustancialmente el mismo índice de refracción ( $n_2$ ,  $n_4$ ), y
- una capa central (3) intercalada entre las capas externas, estando formada esta capa central (3) bien por una capa única que es una capa dieléctrica de índice de refracción ( $n_3$ ) diferente del de las capas externas o una capa metálica, bien por un apilamiento de las capas ( $3_1$ ,  $3_2$ , ...,  $3_k$ ) que comprende al menos una capa dieléctrica de índice de refracción diferente del de las capas externas o una capa metálica,

donde cada superficie de contacto ( $S_0$ ,  $S_1$ , ...,  $S_k$ ) entre dos capas adyacentes del elemento en capas que son una dieléctrica y la otra metálica, o que son dos capas dieléctricas de índices de refracción diferentes, está texturada y paralela a las otras superficies de contacto texturadas entre dos capas adyacentes que son una dieléctrica la otra metálica que son dos capas dieléctricas de índices de refracción diferentes, y

donde la capa externa superior (4) es una capa sol-gel que comprende una matriz híbrida orgánica/inorgánica a base de silicio.

El elemento en capas particular utilizado según la invención permite obtener una transmisión especular de una radiación incidente sobre el elemento en capas y una reflexión difusa de una radiación sea cual sea la dirección de la fuente.

La extrema nitidez de la visión es debida a la similitud de índices más ajustado posible.

Dentro del marco de la invención, se distinguen las capas metálicas, por una parte, para las cuales el valor del índice de refracción es indiferente, y las capas dieléctricas, por otra parte, para las cuales la diferencia de índice de refracción con respecto al de las capas externas debe que tenerse en cuenta.

En toda la descripción, se considera que el elemento en capas transparente según la invención está colocado horizontalmente, con su primera cara orientada hacia abajo definiendo una superficie principal externa inferior y su segunda cara, opuesta a la primera cara, orientada hacia lo alto definiendo una superficie principal externa superior; el sentido de las expresiones "por encima" y "por debajo" se consideran así con respecto a esta orientación. Salvo indicación específica, las expresiones "por encima" y "por debajo" no significan necesariamente que las dos capas están dispuestas en contacto una con otra. Los términos "inferior" y "superior" se utilizan aquí en referencia a este posicionamiento.

El elemento en capas comprende opcionalmente al menos una capa adicional posicionada por encima o por debajo de las capas externas superior y/o inferior. La o las dichas capas adicionales pueden estar constituidas por materiales dieléctricos que tienen todas sustancialmente el mismo índice de refracción que los materiales dieléctricos de las capas externas del elemento en capas o que tienen índices de refracción diferentes.

En el sentido de la invención, el término "índice" hace referencia al índice óptico de refracción, medido a la longitud de onda de 589 nm.

Según la invención, una capa delgada es una capa de espesor inferior a 1  $\mu\text{m}$ .

Dos materiales o capas dieléctricas tienen sustancialmente el mismo índice de refracción, o tienen sus índices de refracción sustancialmente iguales, cuando los dos materiales dieléctricos tienen índices de refracción cuyo valor absoluto de la diferencia entre sus índices de refracción a 589 nm es inferior o igual a 0,150.

Según la invención, el valor absoluto de la diferencia de índice de refracción a 589 nm entre los materiales dieléctricos constitutivos de las dos capas externas del elemento en capas es por orden de preferencia creciente: inferior o igual a 0,050, inferior o igual a 0,030, inferior o igual a 0,020, inferior o igual a 0,018, inferior o igual a 0,015, inferior o igual a 0,010, inferior o igual a 0,005.

Dos materiales o capas dieléctricas tienen índices de refracción diferentes cuando el valor absoluto de la diferencia entre sus índices de refracción a 589 nm es estrictamente superior a 0,15. Según una característica ventajosa, el valor absoluto de la diferencia de índices de refracción a 589 nm entre, por una parte, las capas externas y, por otra parte, al menos una capa dieléctrica de la capa central, es superior o igual a 0,3, preferiblemente superior o igual a 0,5, más aún preferiblemente superior o igual a 0,8. Esta diferencia de índice de refracción relativamente importante interviene a nivel de al menos una superficie de contacto texturada interna del elemento en capas. Esto permite favorecer la reflexión de la radiación sobre esta superficie de contacto texturada, es decir una reflexión difusa de la radiación por el elemento en capas.

La superficie de contacto entre dos capas adyacentes es la interfaz entre las dos capas adyacentes.

Un material o capa dieléctrica es un material o una capa no metálica. Preferiblemente, los materiales o capas dieléctricos son de naturaleza orgánica o mineral. Los materiales o capas dieléctricos minerales pueden elegirse entre los óxidos, nitruros o halogenuros de uno o varios metales de transición, no metales o metales alcalinotérreos

elegidos preferiblemente entre silicio, titanio, estaño, cinc, aluminio, molibdeno, niobio, circonio, magnesio. Los materiales o capas dieléctricos orgánicos se eligen entre los polímeros.

Se considera que un material o capa dieléctrico es un material o una capa de conductividad eléctrica baja, preferiblemente inferior a 100 S/m.

5 Un elemento transparente es un elemento a través del cual hay una transmisión de la radiación al menos en el rango de longitudes de onda útiles para la aplicación pretendida del elemento. A título de ejemplo, cuando el elemento se utiliza como acristalamiento en edificios o de vehículos, es transparente al menos en el rango de longitudes de onda del visible.

10 Una superficie texturada o rugosa es una superficie cuyas propiedades de superficie varían a una escala más grande que la longitud de onda de la radiación incidente sobre la superficie. La radiación incidente se transmite luego y se refleja de manera difusa por la superficie. Preferiblemente, una superficie texturada o rugosa según la invención presenta un parámetro de rugosidad correspondiente a la diferencia media aritmética Ra de al menos 0,5  $\mu\text{m}$ , principalmente comprendido entre 1 y 100  $\mu\text{m}$  y mejor entre 1 y 5  $\mu\text{m}$  (correspondiendo a la media aritmética de todas las distancias absolutas del perfil de rugosidad R medido a partir de una línea mediana del perfil sobre una longitud de evaluación).

15 Una superficie lisa es una superficie cuyas irregularidades de superficie son tal que la radiación no se desvía por estas irregularidades de la superficie. La radiación incidente se transmite luego y se refleja de manera especular por la superficie. Preferiblemente, una superficie lisa es una superficie cuyas irregularidades de superficie son de dimensiones inferiores a la longitud de onda de la radiación incidente sobre la superficie. Sin embargo, según la invención, las superficies de capas externas o de capas adicionales que presentan ciertas irregularidades de superficie pero que están en contacto con una o varias capas adicionales constituidas por materiales dieléctricos que tienen sustancialmente el mismo índice de refracción y que presentan, sobre su cara opuesta a la que está en contacto con dicha capa que presenta ciertas irregularidades, una superficie cuyas irregularidades de superficie son de dimensiones muy inferiores o muy superiores (ondulaciones a gran escala) a la longitud de onda de la radiación incidente sobre la superficie son consideradas como lisas. Preferiblemente, una superficie lisa es una superficie que presenta bien un parámetro de rugosidad correspondiente a la diferencia media aritmética Ra inferior a 0,10  $\mu\text{m}$ , preferiblemente inferior a 0,01  $\mu\text{m}$ , o bien pendientes inferiores a 10°.

Un acristalamiento corresponde a un sustrato transparente orgánico o mineral.

30 Gracias a la invención, se obtiene una transmisión especular y una reflexión difusa de una radiación incidente sobre el elemento en capas. La transmisión especular garantiza una visión neta a través del elemento en capas. La reflexión difusa permite evitar los reflejos netos sobre el elemento en capas y los riesgos de deslumbramiento.

35 La reflexión difusa sobre el elemento en capas proviene de lo texturada que está cada superficie de contacto entre dos capas adyacentes que son una dieléctrica y la otra metálica, o que son dos capas dieléctricas de índices de refracción diferentes. Así, cuando una radiación incidente sobre el elemento en capas alcanza tal superficie de contacto, se refleja por la capa metálica o por el hecho de la diferencia de índice de refracción entre las dos capas dieléctricas y, como la superficie de contacto está texturada, la reflexión es difusa.

40 La transmisión especular proviene de que las dos capas externas del elemento en capas tienen superficies principales externas lisas y están constituidas por materiales que tienen sustancialmente el mismo índice de refracción, y de que cada superficie de contacto texturada entre dos capas adyacentes del elemento en capas que son una dieléctrica y la otra metálica, o que son dos capas dieléctricas de índices de refracción diferentes, es paralela a las otras superficies de contacto texturadas entre dos capas adyacente que son una dieléctrica y la otra metálica o que son dos capas dieléctricas de índices de refracción diferentes.

45 Las superficies externas lisas del elemento en capas permiten una transmisión especular de la radiación en cada interfaz aire/capa externa, es decir permiten la entrada de una radiación desde el aire en una capa externa, o la salida de una radiación desde una capa externa en el aire, sin modificación de la dirección de la radiación.

El paralelismo de las superficies de contacto texturadas implica que la o cada capa constitutiva de la capa central que es dieléctrica de índice de refracción diferente del de las capas externas, o que es metálica, presenta un espesor uniforme perpendicularmente a las superficies de contacto de la capa central con las capas externas.

50 Esta uniformidad del espesor puede ser global sobre toda la extensión de la textura, o local sobre partes de la textura. En particular, cuando la textura presenta variaciones de pendiente, el espesor entre dos superficies de contacto texturadas consecutivas puede cambiar, por tramos, en función de la pendiente de la textura, sin embargo manteniéndose las superficies de contacto texturadas siempre paralelas entre ellas. Este caso se presenta principalmente para una capa depositada por pulverización catódica, donde el espesor de la capa es más bajo cuando aumenta la pendiente de la textura. Así, localmente, sobre cada tramo de textura que tiene una pendiente dada, el espesor de la capa se mantiene constante, pero el espesor de la capa es diferente entre un primer tramo de textura que tiene una primera pendiente y un segundo tramo de textura que tiene una segunda pendiente diferente de la primera pendiente.

De manera ventajosa, con el fin de obtener el paralelismo de las superficies de contacto texturadas en el interior del elemento en capas, la capa o cada capa constitutiva de la capa central es una capa depositada por pulverización catódica. En efecto, la pulverización catódica, en particular la pulverización catódica asistida por un campo magnético, garantiza que las superficies que delimitan la capa sean paralelas entre ellas, lo que no es el caso de otras técnicas de deposición tal como la evaporación o la deposición química en fase de vapor (CVD), o también el procedimiento sol-gel. Sin embargo, el paralelismo de las superficies de contacto texturadas en el interior del elemento en capas es esencial para obtener una transmisión especular a través del elemento.

Una radiación incidente sobre una primera capa externa del elemento en capas atraviesa esta primera capa externa sin modificación de su dirección. Por la diferencia de naturaleza, dieléctrica o metálica, o de la diferencia del índice de refracción entre la primera capa externa y al menos una capa de la capa central, la radiación se refracta luego en la capa central. Como, por una parte, las superficies de contacto texturadas entre dos capas adyacentes del elemento en capas que son una dieléctrica y la otra metálica, o que son dos capas dieléctricas de índices de refracción diferentes, son todas paralelas entre ellas y, por otra parte, la segunda capa externa tiene sustancialmente el mismo índice de refracción que la primera capa externa, el ángulo de la radiación en la segunda capa externa a partir de la capa central es igual al ángulo de incidencia de la radiación sobre la capa central a partir de la primera capa externa, conforme a la ley de Snell-Descartes para la refracción.

La radiación sale por lo tanto de la segunda capa externa del elemento en capas según una dirección que es la misma que su dirección de incidencia sobre la primera capa externa del elemento. La transmisión de la radiación por el elemento en capas es, de este modo, especular. Por lo tanto, se obtiene una visión clara a través del elemento en capas, es decir sin que el elemento en capas sea translúcido, gracias a las propiedades de transmisión especular del elemento en capas.

Según un aspecto de la invención, se saca partido de las propiedades de reflexión difusa del elemento en capas para reflejar una gran parte de la radiación, en diferentes direcciones, por parte de la incidencia de la radiación. Esta fuerte reflexión difusa se obtiene a la vez que se tiene una visión clara a través del elemento en capas, es decir sin que el elemento en capas sea translúcido, gracias a las propiedades de transmisión especular del elemento en capas. Tal elemento en capas transparente de fuerte reflexión difusa encuentra aplicación, por ejemplo, para las pantallas de visualización o de proyección.

La capa externa superior es una capa sol-gel que comprende una matriz híbrida orgánica/inorgánica a base de silicio obtenida según un procedimiento sol-gel.

El procedimiento sol-gel consiste, en un primer tiempo, en preparar una solución denominada "solución sol-gel" que contiene precursores que dan lugar en presencia de agua a reacciones de polimerización. Cuando esta solución sol-gel se deposita sobre una superficie, por la presencia de agua en la solución sol-gel o en contacto con la humedad ambiente, los precursores se hidrolizan y se condensan para formar una red que atrapa el disolvente. Estas reacciones de polimerización conllevan la formación de especies cada vez más condensadas, que conducen a partículas coloidales que forman fases sol y luego fases gel. El secado y la densificación de estos geles, a una temperatura del orden de algunas centenas de grados, conduce, en presencia de precursor a base de silicio, a una capa sol-gel que corresponde a un vidrio cuyas características son similares a las de un vidrio clásico.

Por el hecho de su viscosidad, las soluciones sol-gel, en forma de una solución coloidal o de un gel, pueden depositarse fácilmente sobre la superficie principal texturada de la capa central opuesta a la primera capa externa, conformándose a la textura de esta superficie. La capa sol-gel acaba "rellenando" la rugosidad de la capa central. En efecto, esta capa comprende una superficie que se une la rugosidad de la superficie de la capa central que así se textura y una superficie principal externa opuesta a esta superficie que es plana. Las capas depositadas por un procedimiento sol-gel aseguran por lo tanto una planarización de la superficie del elemento en capas.

Según la invención, la capa sol-gel comprende una matriz híbrida orgánica/inorgánica a base de silicio. Esta matriz es obtenida a partir de precursores mixtos que son organosilanos  $R_nSiX_{(4-n)}$ . Estas moléculas comprenden simultáneamente funciones hidrolizables que dan nacimiento a una red o matriz de silicio que comprende funciones orgánicas que se quedan fijas sobre el esqueleto de silicio.

Según una variante de la invención, la capa sol-gel comprende además partículas de al menos un óxido metálico o al menos un calcogenuro.

Según otra variante de la invención, la matriz híbrida orgánica/inorgánica a base de silicio comprende además al menos un óxido metálico. Tal matriz a base de silicio que comprende funciones orgánicas y al menos un óxido metálico puede obtenerse a partir de la utilización conjunta de organosilano y al menos un precursor de un óxido metálico. Estos precursores forman entonces con el organosilano una matriz híbrida de silicio y de óxido metálico.

Según el modo de realización preferido de la invención, la capa sol-gel comprende una matriz híbrida orgánica/inorgánica a base de silicio y de al menos un óxido metálico en la cual se dispersan partículas de al menos un óxido metálico o de al menos un calcogenuro tal como una matriz híbrida orgánica/inorgánica de silicio y de óxido de circonio en la cual las partículas de dióxido de titanio se dispersan.

Los compuestos principales de la capa sol-gel de la invención están constituidos por compuestos que forman la matriz y partículas dispersas en dicha matriz. Por lo tanto, los compuestos principales de la capa sol-gel pueden ser:

- sílice que comprende funciones orgánicas de la matriz,
- el o los óxidos metálicos de la matriz,
- 5 - las partículas de óxidos metálicos y/o de calcogenuros dispersos en la matriz.

Para adaptar con precisión el índice de refracción de la capa sol-gel, se modifican las proporciones de óxidos metálicos que provienen de la matriz o que están dispersos en forma de partículas. Por regla general, los óxidos metálicos tienen un índice de refracción más elevado que el de la sílice. Aumentando las proporciones de óxido metálico, se aumenta el índice de refracción de la capa sol-gel. El índice de refracción de la capa sol-gel aumenta de manera lineal en función de la fracción en volumen de un tipo de óxido metálico para proporciones en volumen de dicho óxido metálico inferiores a un valor umbral. Por ejemplo, cuando se añaden partículas de  $TiO_2$ , se observa una variación lineal del índice de refracción de la capa sol-gel para proporciones en volumen de  $TiO_2$  con respecto al volumen total de los compuestos principales de la capa sol-gel inferiores al 20%.

Por lo tanto es posible determinar teóricamente el índice de refracción de una capa sol-gel en función de los compuestos principales que la constituyen y así determinar teóricamente la formulación de una solución sol-gel que permitirá obtener después del endurecimiento de una capa sol-gel que presenta el índice de refracción requerido.

La solución de la invención es particularmente ventajosa. Por ejemplo, al recibir los sustratos de vidrio destinados a ser utilizados como capa externa inferior, se mide su índice de refracción. Luego, se formula una solución sol-gel que dará después del endurecimiento una capa sol-gel que presenta una similitud de índices de refracción con dicho sustrato inferior de 0,015.

Las capas sol-gel pueden tener un índice de refracción que varía dentro de un amplio intervalo de índice principalmente 1,459 a 1,700, preferiblemente 1,502 a 1,538 y mejor de 1,517 y 1,523.

Los compuestos principales de la capa sol-gel representan en masa respecto a la masa total de la capa sol-gel, por orden de preferencia creciente al menos 80%, al menos 90%, al menos 95%, al menos 99%, 100%.

La capa sol-gel comprende preferiblemente en masa con respecto a la masa total de los compuestos principales que constituyen la capa sol-gel:

- 50 a 100%, preferiblemente 70 a 95%, y mejor 85 a 90% de sílice que comprende funciones orgánicas de la matriz, y/o
- 0 a 10%, preferiblemente 1 a 5% y mejor 2 a 4% de óxido metálico de la matriz, y/o
- 30 - 0 a 40%, preferiblemente 1 a 20%, y mejor 5 a 15% de partículas de óxidos metálicos y/o calcogenuros dispersos en la matriz.

Las proporciones en volumen de las partículas de óxidos metálicos sobre el volumen total de los compuestos principales de la capa sol-gel está comprendido por orden de preferencia creciente entre 0 y 25%, entre 1 y 15%, entre 2 y 8%.

La capa sol-gel se obtiene por endurecimiento de una solución sol-gel y comprende el producto resultado de la hidrólisis y de la condensación de al menos un organosilano de fórmula general  $R_nSiX_{(4-n)}$  en la que:

- n igual a 1, 2, 3, preferiblemente n igual a 1 ó 2 y mejor n igual a 1,
- los grupos X, idénticos o diferentes, representan grupos hidrolizables elegidos entre los grupos alcoxi, aciloxi o halogenuro, preferiblemente alcoxi, y
- 40 - los grupos R, idénticos o diferentes, representan grupos orgánicos (o funciones orgánicas) no hidrolizables unidos al silicio por un átomo de carbono.

Preferiblemente, la capa sol-gel se obtiene por endurecimiento de una solución sol-gel y comprende el producto resultado de la hidrólisis y de la condensación:

- i) al menos un organosilano y
- 45 ii) al menos un precursor de un óxido metálico y/o
- iii) partículas de al menos un óxido metálico o al menos un calcogenuro.

Las partículas de óxido metálico y/o los precursores de los óxidos metálicos de la matriz orgánica/inorgánica comprenden un metal elegido entre titanio, circonio, cinc, niobio, aluminio y molibdeno.

El o los organosilanos comprenden 2 ó 3, en particular 3, grupos hidrolizables X, y uno o dos, en particular uno, grupo no hidrolizable R.

5 Los grupos X se eligen preferiblemente entre los grupos alcoxi-O-R', en particular alcoxi C1-C4, alciloxi -O-C(O)R' donde R' es un radical alquilo, preferiblemente C1-C6, preferiblemente metilo o etilo, halogenuro tal como Cl, Br y I, y las combinaciones de estos grupos. Preferiblemente, los grupos X son grupos alcoxi, y en particular metoxi o etoxi.

10 El grupo R es un grupo hidrocarburo no hidrolizable. Un cierto número de grupos conviene a la invención. La presencia y la naturaleza de estos grupos permiten obtener capas sol-gel que presentan espesores compatibles con las aplicaciones de la invención. Preferiblemente, el grupo R que corresponde a la función orgánica no hidrolizable presenta una masa molar de al menos 50 g/mol, preferiblemente de la menos 100 g/mol. Por lo tanto, este grupo R no es eliminable, incluso después de la etapa de secado y puede elegirse entre:

- grupos alquilo, preferiblemente grupos alquilo lineales o ramificados C1-C10, más preferiblemente C3-C10, tal como por ejemplo grupos metilo, etilo, propilo, n-butilo, i-butilo, ser-butilo y terc-butilo;
- grupos alquenoilo, preferiblemente grupos alquenoilo C2-C10, tal como por ejemplo grupos vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo y butenilo;
- 15 - grupos alquínulos como por ejemplo grupos acetilenilo y propargilo;
- grupos arilo, preferiblemente grupos arilo C6-C10, como grupos fenilo y naftilo;
- grupos alquilo-arilo;
- grupos aril-alquilo;
- grupos (met)acriló y (met)acriloxi-propilo;
- 20 - grupos glicídilo y glicidiloxi.

25 Los grupos definidos anteriormente tal como grupos alquilo, alquenoilo, alquínulo, alquilarilo, arilalquilo, pueden comprender además al menos un grupo elegido entre los grupos amina primaria, secundaria o terciaria (el radical no hidrolizable es entonces por ejemplo un grupo aminoarilo o aminoalquilo), amida, alquilcarbonilo, anilino sustituido o no sustituido, aldehído, cetona, carboxilo, anhídrido, hidroxilo, alcoxi, alcoxycarbonilo, mercapto, ciano, hidroxifenilo, alquil-carboxilato, ácido sulfónico, ácido fosfórico, met(acriloxiloxi), grupos que comprenden un ciclo epóxido tal como glicídilo y glicidiloxi, alilo, vinilo.

30 Los organosilanos particularmente preferidos comprenden grupos X idénticos o diferentes los unos de los otros, preferiblemente idénticos, y representan un grupo hidrolizable, preferiblemente un grupo alcoxi C1-C4, más preferiblemente un grupo etoxi o metoxi; y R es un grupo no hidrolizable, preferiblemente un grupo glicídilo o glicidiloxi-alquilenilo C1-C20, preferiblemente C1-C6, por ejemplo un grupo glicidiloxipropilo, un grupo glicidiloxietilo, grupo glicidiloxibutilo, glicidiloxipentilo, grupo glicidiloxihexilo y un grupo 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo.

35 Ventajosamente, el compuesto organosilano se elige entre los compuestos siguientes: aliltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano, N-[N1-(2'-aminoetil)-2-aminoetil]-3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-glicidoxipropil-trimetoxisilano (GLYMO), 3-mercaptopropil-trimetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetil -dimetoxisilano, 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano, N-fenilaminopropil-trimetoxisilano, vinil-trimetoxisilano, 3-aminopropil-trimetoxisilano, p-aminofenilsilano, 3-aminopropil-trietoxisilano, 3-glicidoxipropil-dioxipropil-etoxisilano, 3-glicidoxipropil-trietoxisilano, (3-glicidoxipropil)metil-dietoxisilano, 3-mercaptopropil-trietoxisilano, 3-metacriloxipropilmetil-dietoxisilano, vinilmetil-dietoxisilano, vinil-trietoxisilano, N-[(3-(trietoxisilil)propil]-4,5-dihidroimidazol.

40 Entre los compuestos enumerados anteriormente, el compuesto preferido es el GLYMO.

Las partículas de óxido metálico y/o de calcogenuro dispersos en la matriz híbrida orgánica/inorgánica a base de sílice se eligen preferiblemente entre el grupo siguiente: TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO, NbO, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, ZnS, ZnTe, CdS, CdSe, IrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeTiO<sub>3</sub>, BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, ZrTiO<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, óxido ternario a base de bismuto, MoS<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, MgO, CaTiO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, RuS<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

45 Preferiblemente, las partículas son partículas de óxido metálico que comprenden un metal elegido entre el titanio, circonio, cinc, niobio, aluminio y molibdeno.

Según un modo de realización particularmente ventajoso, el óxido metálico es un óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), en forma de rutilo o anatasa o un óxido de circonio (ZrO<sub>2</sub>).

50 Las partículas de al menos un óxido metálico o de al menos un calcogenuro tienen, por orden de preferencia creciente, un diámetro medio inferior o igual a 1 μm, inferior o igual a 60 nm, inferior o igual a 50 nm, inferior o igual a 20 nm. Las partículas tienen generalmente un diámetro superior a 1 nm e incluso superior a 5 nm.

El índice de refracción de los óxidos metálicos de los calcogenuros es por orden de preferencia creciente, superior a 1,49, superior a 1,50, superior a 1,60, superior a 1,70, superior a 1,80, superior a 1,90, superior a 2,00, superior a 2,10, superior a 2,20.

5 A título de producto comercial utilizable, se puede citar el producto comercializado bajo la denominación Optolake 1120Z® (11RU7-A-8) por la sociedad Catalyst & Chemical (CCIC) que corresponde a un coloide de TiO<sub>2</sub>. Se puede citar igualmente el producto comercializado por la sociedad Cristal Global bajo la referencia S5-300A que corresponde a una dispersión acuosa estable de partículas de TiO<sub>2</sub> de 23% en masa con respecto a la masa total de la dispersión, que presenta una superficie específica BET de aproximadamente 330 m<sup>2</sup>/g y un diámetro medio del orden de 50 nm.

10 Los precursores de los óxidos metálicos pueden elegirse entre los compuestos metalo-orgánicos tal como los alcóxidos metálicos, sales metálicas, que comprenden los elementos metálicos.

15 Los precursores de los óxidos metálicos pueden comprender un metal elegido entre el titanio, circonio, cinc, niobio, aluminio o molibdeno. Preferiblemente, la solución sol-gel comprende al menos un precursor de óxido de circonio, aluminio, o de titanio, preferiblemente un alcóxido metálico o un halogenuro metálico. Los siguientes son ejemplos de compuestos precursores:

- Al(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Al(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), Al(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>, Al(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, AlCl(OH)<sub>2</sub>,
- TiCl<sub>4</sub>, Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, Ti(O<sub>4</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, Ti(2-etilhexoxi)<sub>4</sub>,
- ZrCl<sub>4</sub>, Zr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, ZrOCl<sub>2</sub>, Zr(2-etilhexoxi)<sub>4</sub>.

20 De manera preferida, la solución sol-gel según la invención comprende un solo compuesto elegido entre los alcóxidos de circonio, tal como el tetrapropóxido de circonio (TPOZ).

Los organosilanos (i), los precursores de óxidos metálicos (ii) y los óxidos metálicos y calcogenuro (iii) son los compuestos principales de la solución sol-gel. La solución sol-gel comprende además de estos productos dichos principales, aditivos y disolventes. Los aditivos representan preferiblemente al menos 10%, preferiblemente menos de 5% en masa con respecto a la masa total de la solución sol-gel.

25 Las proporciones de organosilanos, en masa respecto a la masa total de los componentes principales de la solución sol-gel están comprendidas, por orden de preferencia creciente, entre 50 y 99%, entre 60% y 98%, entre 70 y 95%, entre 80 y 90%.

30 Las proporciones de los precursores de óxidos metálicos, en masa con respecto a la masa total de los componentes principales de la solución sol-gel están comprendidas, por orden de preferencia creciente, entre 0 y 10%, entre 1 y 10%, entre 2 y 8%, entre 4 y 7%.

Las proporciones de los óxidos metálicos y calcogenuros, en masa con respecto a la masa total de los componentes principales de la solución sol-gel están comprendidas, por orden de preferencia creciente, entre 0 y 40%, entre 1 y 20%, entre 2 y 10%, entre 4 y 9%.

35 La solución sol-gel puede comprender además de los compuestos principales, al menos un disolvente y opcionalmente al menos un aditivo.

40 Los disolventes se eligen entre el agua y los disolventes orgánicos. La solución sol-gel comprende preferiblemente agua para permitir las reacciones de hidrólisis y de condensación. La solución sol-gel puede comprender, además, al menos un disolvente orgánico cuyo punto de ebullición, a presión atmosférica, está comprendido preferiblemente entre 70 y 140°C. Como disolvente orgánico utilizable según la invención, se pueden citar alcoholes, ésteres, cetonas, tetrahidropirano, y sus mezclas. Los alcoholes se eligen preferiblemente entre los alcoholes C1-C6, tal como el metanol. Los ésteres se eligen preferiblemente entre los acetales, y se puede citar en particular el acetato de etilo. Entre las cetonas, se utilizará preferiblemente la metiletilcetona.

45 Entre los disolventes apropiados, se puede citar el agua, metanol, etanol, propanol, (n-propanol e isopropanol), butanol, 1-metoxi-2-propanol, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, 2-metil-2-butanol, butoxietanol y las mezclas agua/disolventes orgánicos.

Las proporciones de disolvente pueden variar en un amplio intervalo. Dependerán principalmente de los espesores a obtener. En efecto, cuanto más elevado sea el contenido sólido en la solución sol-gel, más posible es depositar espesores importantes y por lo tanto obtener capas sol-gel de espesores elevados.

50 Las proporciones en masa de disolvente con respecto a la masa total de la solución sol-gel pueden representar por ejemplo al menos 10% y máximo 80%.

Igualmente, las proporciones en masa de los componentes principales con respecto a la masa total de la solución sol-gel representan, por ejemplo al menos 20% y a lo máximo 90%.

Las proporciones en masa de agua con respecto a la masa total de la solución sol-gel representan, por ejemplo entre 10 y 40%, entre 10 y 30% entre 15 a 25%.

5 Cuando la solución sol-gel comprende además uno o varios disolventes orgánicos, las proporciones en masa de disolvente orgánico con respecto a la masa total de la solución sol-gel representan, por ejemplo, entre 10 y 40%, entre 10 y 30% o entre 15 a 25%.

La composición puede comprender además diversos aditivos tal como agentes tensioactivos, absorbentes de UV, pigmentos o colorantes, catalizadores de hidrólisis y/o de condensación, catalizadores de endurecimiento. Las proporciones totales de los aditivos representan preferiblemente menos de 5% en masa respecto a la masa total de la solución sol-gel.

10 Los agentes tensioactivos mejoran las propiedades de humectación y favorecen un mejor esparcimiento de la composición sobre la superficie a revestir. Entre estos tensioactivos, se pueden citar los tensioactivos no iónicos tal como los alcoholes grasos etoxilados o neutros por ejemplo los tensioactivos fluorados. Se pueden citar principalmente a título de tensioactivo fluorado, el producto comercializado por 3M bajo la referencia FC-4430.

15 Las proporciones de agentes tensioactivos en masa respecto a la masa total de la solución sol-gel representan, por orden de preferencia creciente, 0,01 a 5%, 0,05 a 3%, a 0,10 a 2,00%.

Los catalizadores de hidrólisis y/o de condensación se eligen preferiblemente entre los ácidos o las bases.

20 Los catalizadores ácidos pueden elegirse entre los ácidos orgánicos, ácidos minerales, y sus mezclas. Los ácidos orgánicos pueden elegirse principalmente entre los ácidos carboxílicos tal como ácidos monocarboxílicos alifáticos como ácido acético, ácidos policarboxílicos como ácidos dicarboxílicos y ácidos tricarboxílicos por ejemplo ácido cítrico, y sus mezclas. Entre los ácidos minerales, se puede utilizar ácido nítrico, o ácido clorhídrico y sus mezclas.

El ácido acético presenta como ventaja adicional, cuando la composición comprende un precursor de óxido metálico, asegurar la función de estabilizante. En efecto, el ácido acético quelata estos precursores y previene así una hidrólisis demasiado rápida de este tipo de producto.

25 Los catalizadores básicos pueden elegirse entre las bases aminadas tal como la etanolamina, trietilamina y sus mezclas. Se utiliza una base en particular en el caso en el que los ácidos se rechazarían por el hecho de la naturaleza del sustrato o del silano utilizado.

30 La solución puede comprender además pigmentos, colorantes o nacarados. Según este modo de realización, las capas sol-gel pueden presentar un aspecto coloreado. Otra alternativa para obtener este aspecto coloreado consiste en elegir introducir en la matriz de partículas coloidales de los óxidos metálicos coloreados tal como partículas de óxido de cobalto de vanadio, de cromo, de manganeso, de hierro, de níquel, de cobre y cualquier otro metal de transición y de no metales susceptibles de conferir dicho aspecto coloreado.

La deposición puede hacerse según una de las técnicas siguientes:

- la inmersión-extracción (conocida bajo la terminología inglesa "dip-coating");
- recubrimiento por centrifugación (conocida bajo la terminología inglesa "spin-coating"),
- 35 - recubrimiento laminar (conocido bajo la terminología inglesa "laminar-flow-coating o meniscus coating"),
- pulverización (conocida bajo la terminología inglesa "spray-coating"),
- esparcido (conocido bajo la terminología inglesa "soak-coating"),
- recubrimiento con rodillo (conocido bajo la terminología inglesa "roll-process"),
- recubrimiento con pincel (conocido bajo la terminología inglesa "paint-coating"),
- 40 - serigrafía (conocida bajo la terminología inglesa "sreen-printing").

La deposición se efectúa preferiblemente por pulverización con atomización neumática.

45 La capa sol-gel rellena la rugosidad de la capa central asegurando así una planarización de la superficie del elemento en capas. La textura de la superficie principal externa de la capa central está formada por una variedad de motivos huecos o salientes con respecto a un plano general de la superficie de contacto. El espesor definido entre el hueco y el saliente o la cresta más alta más corresponde al valor denominado pico a valle ("pic to valley" en inglés). El espesor de la capa sol-gel debe ser suficiente para planarizar la superficie de la capa central y por lo tanto al menos igual al valor pico a valle de la textura de la capa central. El espesor de la capa sol-gel es, preferiblemente, superior al valor pico a valle de la capa central.

Según la invención, el espesor de la capa sol-gel se define a partir del hueco más bajo de la capa central. El espesor de la capa sol-gel puede estar comprendido entre 5 nm y 100 μm, preferiblemente entre 50 nm y 50 μm. Este espesor puede obtenerse en una sola capa, mediante una sola o varias operaciones de aplicación (o pasada), mediante técnicas como inmersión, aspersión o pulverización.

- 5 La temperatura de secado de la película sol-gel, puede variar de 0 a 200°C, preferiblemente de 100°C a 150°C, más preferiblemente de 120 a 170°C.

De manera ventajosa, el dispositivo de la invención permite obtener:

- una transmisión luminosa variable en función de la elección de la capa central y del espesor de la capa externa inferior,
- 10 - una turbidez en la transmisión medida según la norma ASTM D 1003 inferior a 5%, preferiblemente inferior a 2,5 y mejor inferior a 1%,
- una claridad medida en el Haze-Gard plus de BYK superior a 93%, preferiblemente superior a 95% y mejor superior a 97%.

15 Según un aspecto de la invención, la capa externa inferior del elemento en capas constituido por materiales dieléctricos se elige entre:

- los sustratos transparentes en los cuales una de sus superficies principales está texturada y la otra lisa, preferiblemente elegidos entre polímeros, vidrios, cerámicas,
- una capa de material dieléctrico elegido entre óxidos, nitruros o halogenuros de uno o varios metales de transición, no metales o metales alcalinotérreos,
- 20 - una capa a base de materiales endurecibles inicialmente en un estado viscoso, líquido o pastoso adaptados a operaciones de conformación que comprende:
  - o los materiales fotorreticulables y/o fotopolimerizables,
  - o las capas depositadas mediante un procedimiento sol-gel,
- los separadores o laminados de material plástico termoformable o sensible a la presión que puede ser preferiblemente a base de polímeros elegidos entre los polibutiratos de vinilo (PVB), policloruros de vinilo (PVC), poliuretanos (PU), polietilenos tereftalatos (PET) o copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA).
- 25

30 La texturización de una de las superficies principales de los sustratos transparentes puede obtenerse mediante cualquier procedimiento conocido de texturización, por ejemplo por grabado de la superficie del sustrato previamente calentado a una temperatura a la cual es posible deformarla, en particular por laminación por medio de un rodillo que tiene en su superficie una texturización complementaria de la texturización a formar sobre el sustrato; por abrasión por medio de partículas o de superficies abrasivas, en particular por arenado; por tratamiento químico, principalmente con ácido en el caso de un sustrato de vidrio; por moldeo, principalmente moldeo por inyección en el caso de un sustrato en polímero termoplástico; por grabado.

35 Cuando el sustrato transparente es polímero, puede ser rígido o flexible. Ejemplos de polímeros que convienen según la invención comprenden, principalmente:

- poliésteres tal como polietileno tereftalato (PET), polibutileno tereftalato (PBT), polietileno naftalato (PEN);
- poliacrilatos como el polimetacrilato de metilo (PMMA);
- policarbonatos;
- poliuretanos;
- 40 - poliamidas;
- poliimidas;
- polímeros fluoroésteres como etilen-tetrafluoroetileno (ETFE), polifluoruro de vinilideno (PVDF), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), etileno de clorotrifluoroetileno (ECTFE), copolímeros etilen-propileno-fluorados (FEP);
- 45 - resinas fotorreticuladas y/o fotopolimerizadas, como las resinas tioleno, poliuretano, uretano-acrilato, poliéster-acrilato y
- politiuretanos.

Estos polímeros presentan en general un intervalo de índice de refracción que varía de 1,30 a 1,70. Sin embargo, es interesante notar que algunos de estos polímeros y principalmente los polímeros que comprenden azufre como los poliuretanos pueden presentar índices de refracción elevados que pueden llegar hasta 1,74.

Los ejemplos de sustratos en vidrio directamente utilizables como capa externa del elemento en capas, comprenden:

- 5 - los sustratos en vidrio comercializados por la sociedad Saint-Gobain Glass dentro de la gama SATINOVO®, que ya están texturizados y presentan sobre una de sus caras principales una textura obtenida por arenado o ataque ácido;
- los sustratos en vidrio comercializados por la sociedad Saint-Gobain Glass dentro de la gama ALBARINO® S, P o G o dentro de la gama MASTERGLASS®, que presentan sobre una de sus superficies principales una textura obtenida por laminación,
- 10 - los sustratos en vidrio de alto índice texturados por arenado tal como un vidrio Flint por ejemplo comercializados por la sociedad Schott bajo las referencias SF6 (n= 1,81), 7SF57 (n= 1,85), N-SF66 (n= 1,92), P-SF68 (n= 2,00).

15 Las capas de material dieléctrico elegidas entre los óxidos, nitruros o halogenuros de uno o varios metales de transición, no metales o metales alcalino-térreos, pueden depositarse con magnetron y luego ser texturizadas por abrasión por medio de partículas o de superficies abrasivas, en particular por arenado; por tratamiento químico o por grabado.

La capa externa inferior del elemento en capa puede ser igualmente a base de materiales endurecibles inicialmente en un estado viscoso, líquido o pastoso adaptado a operaciones de conformación.

20 La capa depositada inicialmente en un estado viscoso, líquido o pastoso puede ser una capa de material fotorreticulable y/o fotopolimerizable. Preferiblemente, este material fotorreticulable y/o fotopolimerizable se presenta en forma líquida a temperatura ambiente y da, cuando se ha irradiado y fotorreticulado y/o fotopolimerizado, un sólido transparente desprovisto de burbujas o de cualquier otra irregularidad. Puede tratarse en particular de una resina como las habitualmente utilizadas como adhesivos, pegamentos o revestimientos de superficie. Estas resinas son generalmente a base de monómeros/comonómeros/prepolímeros de tipo epoxi, epoxisilano, acrilato, metacrilato, ácido acrílico, ácido metacrílico. Se pueden citar por ejemplo las resinas tioleno, poliuretano, uretano-acrilato, poliéster-acrilato. En lugar de una resina, puede tratarse de un gel acuoso fotorreticulable, tal como un gel de poliacrilamida. Los ejemplos de resinas fotorreticulables y/o fotopolimerizables utilizables en la presente invención comprenden las resinas endurecibles por UV de tipo KZ6661 comercializados por la sociedad JSR Corporation.

30 Como variante, la capa externa depositada inicialmente en un estado viscoso, líquido o pastoso puede ser una capa depositada por un procedimiento sol-gel.

La texturización de la capa externa inferior a base de materiales endurecibles inicialmente en un estado viscoso, líquido o pastoso puede realizarse con ayuda de rodillo que tiene en su superficie una texturización complementaria a la que hay que formar sobre la superficie principal externa de dicha capa.

35 La capa externa inferior puede comprender una capa a base de un separador u hoja de material plástico termoformable o sensible a la presión texturizada por compresión y/o calentamiento. Esta capa a base de material polímero puede ser, en particular, una capa a base de polibutiral de vinilo (PVB), etileno-acetato de vinilo (EVA), poliuretano (PU), polietileno tereftalato (PET), policloruro de vinilo (PVC). El índice de los separadores estándares laminados (PVB, EVA, PU, SentryGlas®) es como máximo aproximadamente 1,491 a 589 nm.

40 El espesor de la capa externa inferior está comprendido preferiblemente entre 1 µm y 6 mm y varía según la elección del material dieléctrico.

Los sustratos en vidrio plano o texturados tienen preferiblemente un espesor comprendido entre 0,4 y 6 mm, preferiblemente 0,7 y 2 mm.

45 Los sustratos de polímero planos o texturados tienen preferiblemente un espesor comprendido entre 0,020 y 2 mm, preferiblemente 0,025 y 0,25 mm.

Las capas externas constituidas por una capa de materiales dieléctricos tienen preferiblemente un espesor comprendido entre 0,2 y 20 µm, preferiblemente 0,5 y 2 µm.

50 Las capas a base de materiales endurecibles inicialmente en un estado viscoso, líquido y pastoso adaptados a operaciones de conformación tienen preferiblemente un espesor comprendido entre 0,5 y 100 µm, preferiblemente entre 0,5 y 40 µm y mejor entre 0,5 y 15 µm. Las capas a base de materiales fotorreticulables y/o fotopolimerizables tienen preferiblemente un espesor comprendido entre 0,5 y 20 µm, preferiblemente 0,7 y 10 µm. Las capas depositadas por un procedimiento sol-gel tienen preferiblemente un espesor comprendido entre 0,5 y 50 µm, preferiblemente entre 10 y 15 µm.

Las capas a base de un separador u hoja de material plástico tienen preferiblemente un espesor comprendido entre 10  $\mu\text{m}$  y 1 mm, preferiblemente comprendido entre 0,3 y 1 mm.

Los materiales o capa dieléctrica pueden tener:

- 5
- un índice de refracción comprendido entre 1,51 y 1,53, por ejemplo en el caso de la utilización de un vidrio estándar,
  - un índice de refracción inferior a 1,51, preferiblemente inferior a 1,49, en el caso de la utilización de un material o capa dieléctrica de bajo índice de refracción,
  - un índice de refracción superior a 1,54, preferiblemente superior a 1,7, en el caso de la utilización de un material o capa dieléctrica de alto índice de refracción.

10 La capa o apilamiento de capas de la capa central del elemento en capas puede comprender:

- al menos una capa delgada constituida por un material dieléctrico elegido entre los óxidos, nitruros o halogenuros de uno o varios metales de transición, no metales o metales alcalinotérreos,
- al menos una capa delgada metálica, principalmente una capa delgada de plata, oro, cobre, titanio, niobio, silicio, aluminio, aleación níquel-cromo (NiCr), acero inoxidable, o de sus aleaciones.

15 La capa delgada constituida por un material dieléctrico puede elegirse entre:

- al menos una capa delgada constituida por un material dieléctrico de alto índice de refracción, diferente del índice de refracción de las capas externas, tal como  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN, NbN,  $\text{SnO}_2$ , ZnO, SnZnO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ , NbO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,
  - al menos una capa delgada constituida por un material dieléctrico de bajo índice de refracción, diferente del índice de refracción de las capas externas, tal como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ .
- 20

La elección del espesor de la capa central depende de un cierto número de parámetros. De manera general, se considera que el espesor total de la capa central está comprendido entre 5 y 200 nm y el espesor de una capa de la capa central está comprendido entre 1 y 200 nm.

25 Cuando la capa central es una capa metálica, el espesor de una capa está comprendido entre 5 y 40 nm, mejor comprendido entre 6 y 30 nm y mucho mejor de 6 a 20 nm.

Cuando la capa central es una capa dieléctrica, por ejemplo de  $\text{TiO}_2$ , presenta preferiblemente un espesor comprendido entre 20 y 100 nm y mejor de 55 y 65 nm y/o un índice de refracción comprendido entre 2,2 y 2,4.

30 De manera ventajosa, la composición de la capa central del elemento en capas puede ajustarse para conferir propiedades suplementarias al elemento en capas, por ejemplo propiedades térmicas, de tipo control solar. Así, en un modo de realización, la capa central del elemento en capas es un apilamiento transparente de capas delgadas que comprende una alternancia de "n" capas funcionales metálicas, principalmente de capas funcionales a base de plata o de aleación metálica que contiene plata, y de "(n + 1)" revestimientos antirreflejo, con  $n \geq 1$ , donde cada capa funcional metálica está dispuesta entre dos revestimientos antirreflejos.

35 De manera conocida, tal apilamiento de capa funcional metálica presenta propiedades de reflexión en el campo de la radiación solar y/o en el campo de la radiación infrarroja de gran longitud de onda. En tal apilamiento, las capas funcionales metálicas determinan esencialmente los rendimientos térmicos, mientras que los revestimientos antirreflejo que las enmarcan actúan sobre el aspecto óptico de manera interferencial. En efecto, si las capas funcionales metálicas permiten obtener los rendimientos térmicos deseados incluso en un bajo espesor geométrico, del orden de 10 nm por cada capa funcional metálica, se oponen sin embargo fuertemente al paso de la radiación en el rango de longitudes de onda del visible. Por lo tanto, son necesarios revestimientos antirreflejos por un lado y otro de cada capa funcional metálica para asegurar una buena transmisión luminosa en el rango de visible.

40

El elemento en capas obtenido combina entonces propiedades ópticas, como propiedades de transmisión especular y de reflexión difusa de una radiación incidente sobre el elemento en capas, y propiedades térmicas, como propiedades de control solar. Tal elemento en capas puede utilizarse para acristalamientos de protección solar y/o de aislamiento térmico de edificios o vehículos.

45

Según un segundo aspecto de la invención, la textura de cada superficie de contacto entre dos capas adyacentes del elemento en capas que son una dieléctrica y la otra metálica, o que son dos capas dieléctricas de índices de refracción diferentes, está formada mediante una variedad de motivos huecos o en saliente con respecto a un plano general de la superficie de contacto. Preferiblemente, la altura media de los motivos de cada superficie de contacto entre dos capas adyacentes del elemento en capas que son una dieléctrica y la otra metálica, o que son dos capas dieléctricas de índices de refracción diferentes, está comprendido entre 1 micrómetro y 100  $\mu\text{m}$ . En el sentido de la invención, la altura media de los restos de la superficie de contacto se define como la media aritmética de las

50

distancias  $y_i$  en valor absoluto tomadas entre el nivel más alto y el plano general de la superficie de contacto para

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|$$

cada motivo de la superficie de contacto, igual a

5 Los motivos de la textura de cada superficie de contacto entre dos capas adyacentes del elemento en capas que son una dieléctrica y la otra metálica, o que son dos capas dieléctricas de índices de refracción diferentes, pueden repartirse de manera aleatoria sobre la superficie de contacto. En una variante, los motivos de la textura de cada superficie de contacto entre dos capas adyacentes del elemento en capas que son una dieléctrica y la otra metálica, o que son dos capas dieléctricas de índices de refracción diferentes, pueden repartirse de manera periódica sobre la superficie de contacto. Estos motivos pueden ser, principalmente, conos, pirámides, ranuras, nervios, pequeñas ondas.

10 Según un aspecto de la invención, para cada capa de la capa central que está dentro de las capas de naturaleza, dieléctrica o metálica, diferente de la suya o de índices de refracción diferentes del suyo, el espesor de esta capa, tomada perpendicularmente a sus superficies de contacto con las capas adyacentes, es baja con respecto a la altura media de los motivos de cada una de sus superficies de contacto con las capas adyacentes. Tal espesor bajo permite aumentar la probabilidad de que la interfaz de entrada de una radiación en esta capa y la interfaz de salida de la radiación fuera de esta capa sean paralelas, y por lo tanto aumentar el porcentaje de transmisión especular de la radiación a través del elemento en capas. De manera ventajosa, el espesor de cada capa de la capa central que está intercalada entre dos capas de naturaleza, dieléctrica o metálica, diferente de la suya o de índices de refracción diferentes del suyo, donde este espesor se toma perpendicularmente a sus superficies de contacto con las capas adyacentes, es inferior a  $\frac{1}{4}$  de la altura media de los motivos de cada una de sus superficies de contacto con las capas adyacentes.

25 De manera ventajosa, el elemento en capas comprende, sobre al menos una de sus superficies principales externas lisas, un revestimiento antirreflejo en la interfaz entre el aire y el material constitutivo de la capa externa que forma esta superficie principal externa. Gracias a la presencia de este revestimiento antirreflejo, una radiación incidente sobre el elemento en capas del lado de esta superficie principal externa se refleja de manera privilegiada en cada superficie de contacto texturada más que sobre la superficie externa lisa del elemento en capas, lo que corresponde a un modo de reflexión difuso más que a un modo de reflexión especular. Una reflexión difusa de la radiación por el elemento en capas está favorecida así con respecto a una reflexión especular.

30 El revestimiento antirreflejo previsto sobre al menos una de las superficies principales externas del elemento en capas puede ser de cualquier tipo que permita reducir la reflexión de radiación en la interfaz entre el aire y la capa externa correspondiente del elemento en capas. Puede tratarse, principalmente, de una capa de índice de refracción comprendido entre el índice de refracción del aire y el índice de refracción de la capa externa, tal como una capa depositada sobre la superficie de la capa externa para una técnica a vacío o una capa porosa de tipo sol-gel, o también, en el caso en el que la capa externa es de vidrio, una parte superficial con huecos de la capa externa en vidrio obtenida por un tratamiento al ácido de tipo "etching". En una variante, el revestimiento antirreflejo puede estar formado por un apilamiento de capas delgadas que tienen índices de refracción alternativamente más bajos y más altos que juegan el papel de un filtro interferencial en la interfaz entre el aire y la capa externa, o para un apilamiento de capas delgadas que presentan un gradiente, continuo o escalonado, de índices de refracción entre el índice de refracción del aire y el de la capa externa.

40 La capa central está formada bien por una capa única depositada de manera conformada sobre la superficie principal texturada de la primera capa externa, bien por un apilamiento de capas, depositadas sucesivamente de manera conformada sobre la superficie principal texturada de la primera capa externa.

45 Según la invención, se considera que la capa central está depositada de manera conformada sobre la superficie principal texturada de la primera capa externa, si después de la deposición, la superficie superior de la capa central está texturada y paralela a la superficie de contacto texturada de la primera capa externa. La deposición de la capa central conformada, o de las capas de la capa central sucesivamente de manera conformada, sobre la superficie principal texturada de la primera capa externa está realizada preferiblemente por pulverización catódica, principalmente asistida por un campo magnético.

Las capas adicionales se eligen preferiblemente entre:

- 50
- los sustratos transparentes elegidos entre polímeros, vidrios o cerámicas como los definidos anteriormente pero que comprenden dos superficies principales lisas,
  - los materiales endurecibles inicialmente en un estado viscoso, líquido o pastoso adaptado a operaciones de conformación como los descritos anteriormente,
  - los separadores o laminados de material plástico termoflexible o sensible a la presión como los descritos anteriormente.

La superficie principal externa de la capa sol-gel puede presentar ciertas irregularidades de superficie a gran escala. Para restablecer el carácter liso de la capa externa del elemento en capas, por lo tanto es posible poner en contacto con esta superficie que presenta ciertas irregularidades una capa adicional que tiene sustancialmente el mismo índice de refracción que dicha capa externa, tal como una hoja de material plástico descrita anteriormente.

- 5 De manera ventajosa, las superficies principales externas lisas del elemento en capas y/o las superficies principales externas lisas del acristalamiento son planas o bombeadas, preferiblemente, estas superficies principales externas lisas son paralelas entre ellas. Esto contribuye a limitar la dispersión luminosa para una radiación que atraviesa el elemento en capas, y por lo tanto a mejorar la nitidez de la visión a través del elemento en capas.

- 10 El elemento en capas puede ser un acristalamiento rígido o una película flexible. Tal película flexible está provista ventajosamente, sobre una de sus superficies principales externas, de una capa de adhesivo recubierta por una banda de protección destinada a ser retirada para el pegado de la película. El elemento en capas en forma de película flexible es entonces apto para pegarse sobre una superficie existente, por ejemplo una superficie de un acristalamiento, con el fin de conferir a esta superficie propiedades de reflexión difusa, a la vez que mantiene las propiedades de transmisión especular.

- 15 En un modo de realización de la invención, la capa externa inferior es un sustrato transparente. La capa central está formada bien por una capa única depositada de manera conformada sobre la superficie principal texturada de la primera capa externa, bien por un apilamiento de las capas, depositadas sucesivamente de manera conformada sobre la superficie principal texturada de la primera capa externa. Preferiblemente, la capa central se deposita por pulverización catódica, principalmente asistida por un campo magnético. La segunda capa externa o capa externa superior comprende la capa de sol-gel, depositada sobre la superficie principal texturada de la capa central opuesta a la primera capa externa.

Según otro aspecto de la invención, se puede utilizar una capa adicional superior como contra-sustrato. La capa sol-gel asegura entonces una adhesión entre la capa externa inferior provista de la capa central y el contra-sustrato.

- 25 Según otro aspecto de la invención, cuando la capa externa inferior o una capa adicional comprende una capa a base de un separador u hoja de material plástico termoformable o sensible a la presión, se puede utilizar una capa adicional, por ejemplo, un sustrato transparente de índice de refracción sustancialmente igual al de las capas externas. La capa a base de un separador u hoja de material plástico corresponde entonces a un separador laminado que asegura la unión entre la capa externa inferior del elemento en capa revestido de la capa central y la capa adicional.

- 30 El elemento en capas transparente de la invención comprende, preferiblemente, el apilamiento siguiente:

- opcionalmente al menos una capa adicional inferior elegida entre los sustratos transparentes cuyas las dos superficies principales son lisas como los polímeros y los vidrios y los separadores de material plástico termoformable o sensible a la presión,
- una capa externa inferior elegida entre los sustratos transparentes como los polímeros y los vidrios y los materiales endurecibles inicialmente en un estado viscoso, líquido o pastoso adaptado a operaciones de conformación,
- una capa central que comprende una capa delgada constituida por un material dieléctrico o una capa delgada metálica,
- una capa externa superior elegida entre las capas sol-gel,
- opcionalmente al menos una capa adicional superior elegida entre los sustratos transparentes cuyas dos superficies principales son lisas elegidas entre polímeros y vidrios e separadores de material plástico termoformable o sensible a la presión.

En una variante de la invención, el elemento en capas comprende:

- una capa externa inferior elegida entre los sustratos transparentes en vidrio rugoso,
- una capa central,
- una capa externa superior elegida entre las capas sol-gel,
- una capa adicional superior elegida entre los sustratos transparentes en vidrio plano.

Según otro modo de realización, el elemento en capas de la invención comprende el apilamiento siguiente:

- una capa externa inferior elegida entre los sustratos transparentes en vidrio rugoso,
- una capa central,

- una capa externa superior elegida entre las capas sol-gel,
  - opcionalmente una capa adicional superior elegida entre los separadores de material termoformables o sensibles a la presión, sobre la que se superpone preferiblemente otra capa adicional superior elegida entre los sustratos transparentes en vidrio.
- 5 Otro objetivo de la invención es un procedimiento de fabricación de un elemento en capas tal como se ha descrito anteriormente, que comprende las etapas siguientes:
- se proporciona, como primera capa externa o capa externa inferior, un sustrato transparente en el cual una de las superficies principales está texturada y la otra superficie principal es lisa;
  - se deposita una capa central sobre la superficie principal texturada de la capa externa inferior, bien, cuando la capa central está formada por una capa única, que es una capa dieléctrica de índice de refracción diferente del de la capa externa inferior o una capa metálica, depositando la capa central de manera conformada sobre dicha superficie principal texturada, bien, cuando la capa central está formada por un apilamiento de capas que comprenden al menos una capa dieléctrica de índice de refracción diferente del de la capa externa inferior o una capa metálica, depositando las capas de la capa central sucesivamente de manera conformada sobre dicha superficie principal texturada;
  - se forma la capa externa superior sol-gel sobre la superficie principal texturada de la capa central opuesta a la capa externa inferior, donde las capas externas inferior y superior están constituidas por materiales dieléctricos que tienen sustancialmente el mismo índice de refracción, por deposición por un procedimiento sol-gel,
  - opcionalmente se forma al menos una capa adicional superior y/o inferior sobre la o las superficies principales externas lisas del elemento en capas.

La invención tiene igualmente por objetivo una fachada de un edificio, principalmente una fachada de una terminal de aeropuerto, que comprende al menos un elemento en capas tal como se ha descrito anteriormente.

- 25 Otro objetivo de la invención es una pantalla de visualización o de proyección que comprende un elemento en capas tal como se ha descrito anteriormente. En particular, un objetivo de la invención es un acristalamiento de sistema Head Up Display que comprende un elemento en capas.

30 Finalmente, la invención tiene por objetivo la utilización de un elemento en capas tal como se ha descrito anteriormente como todo o parte de un acristalamiento para un vehículo, edificio, mobiliario urbano, mobiliario de interior, pantalla de visualización o de proyección, sistema Head Up Display. El elemento en capas según la invención puede, por ejemplo, estar integrado en una vitrina que permite así la proyección de imagen sobre dicho elemento en capas.

Las características y ventajas de la invención aparecerán en la descripción siguiente de varios modos de realización de un elemento en capas, dada únicamente a título de ejemplo y hecha refiriéndose a los dibujos anexos en los que:

- la figura 1 es una capa transversal esquemática de un elemento en capas según la invención;
- la figura 2 es una vista a mayor escala del detalle I de la figura 1 para una primera variante del elemento en capas;
- la figura 3 es una vista a mayor escala del detalle I de la figura 1 para una segunda variante del elemento en capas; y
- las figuras 4 y 5 representan esquemas que muestran las etapas de un procedimiento de fabricación del elemento en capas según la invención,
- la figura 6 representa la evolución del índice de refracción en función de las proporciones en volumen de  $TiO_2$  en una capa sol-gel,
- la figura 7 representa fotografías tomadas al microscopio electrónico de barrido de sustratos satinados de vidrio rugoso transparente Satinovo® sobre el que se deposita una capa sol-gel por un procedimiento sol-gel,
- las figuras 8 y 9 son gráficos que muestran la evolución de la turbidez (eje de las ordenadas situado a la derecha) y la claridad (eje de las ordenadas situada a la izquierda) en función del índice de refracción de la capa sol-gel y de la variación de índice de refracción entre un sustrato Satinovo® utilizado como capa externa inferior y la capa sol-gel.

50 Para la claridad del dibujo, los espesores relativos de las diferentes capas sobre las figuras no han sido respetadas rigurosamente. Además, la posible variación del espesor de la o cada capa constitutiva de la capa central en función

de la pendiente de la textura no ha sido representada sobre las figuras, entendiéndose que esta posible variación de espesor no impacta el paralelismo de las superficies de contacto texturadas. En efecto, para cada pendiente dada de la textura, las superficies de contacto texturadas son paralelas entre ellas.

5 El elemento en capas 1 ilustrado sobre la figura 1 comprende dos capas externas 2 y 4, que están constituidas por materiales dieléctricos transparentes que tiene sustancialmente el mismo índice de refracción  $n_2, n_4$ . Cada capa externa 2 ó 4 presenta una superficie principal lisa, respectivamente 2A ó 4A, dirigida hacia el exterior del elemento en capas, y una superficie principal texturada, respectivamente 2B ó 4B, dirigida hacia el interior del elemento en capas.

10 Las superficies externas lisas 2A y 4A del elemento en capas 1 permiten una transmisión especular de radiación a cada superficie 2A y 4A, es decir la entrada de una radiación en una capa externa o la salida de una radiación desde una capa externa sin modificación de la dirección de la radiación.

15 Las texturas de las superficies internas 2B y 4B son complementarias la una de la otra. Como está bien visible sobre la figura 1, las superficies texturadas 2B y 4B están dispuestas una frente a otra, en una configuración donde sus texturas son estrictamente paralelas entre ellas. El elemento en capas 1 comprende igualmente una capa central 3, intercalada en contacto entre las superficies texturadas 2B y 4B.

En la variante mostrada sobre la figura 2, la capa central 3 es una monocapa y está constituida por un material transparente que es metálico, bien dieléctrico de índice de refracción  $n_3$  diferente del de las capas externas 2 y 4.

20 En una variante mostrada sobre la figura 3, la capa central 3 está formada por un apilamiento transparente de varias capas  $3_1, 3_2, \dots, 3_k$ , donde al menos una de las capas  $3_1$  a  $3_k$  es una capa metálica, bien una capa dieléctrica de índice de refracción diferente del de las capas externas 2 y 4. Preferiblemente, al menos cada una de las dos capas  $3_1$  y  $3_k$ , situadas en los extremos del apilamiento es una capa metálica o una capa dieléctrica de índice de refracción  $n_{3_1}$  o  $n_{3_k}$  diferentes del de las capas externas 2 y 4.

25 Sobre las figuras 2 y 3, se anota  $S_0$  la superficie de contacto entre la capa externa 2 y la capa central 3, y  $S_1$  la superficie de contacto entre la capa central 3 y la capa externa 4. Además, sobre la figura 3, se anota sucesivamente  $S_2$  a  $S_k$  las superficies de contacto internas de la capa central 3, partiendo de la superficie de contacto más próxima a la superficie  $S_0$ .

30 En la variante de la figura 2, por el hecho de la disposición de la capa central 3 en contacto entre las superficies texturadas 2B y 4B que son paralelas entre ellas, la superficie de contacto  $S_0$  entre la capa externa 2 y la capa central 3 está texturada y paralela a la superficie de contacto  $S_1$  entre la capa central 3 y la capa externa 4. Entre otros términos, la capa central 3 es una capa texturada que presenta sobre toda su extensión un espesor  $e_3$  uniforme, tomado perpendicularmente a las superficies de contacto  $S_0$  y  $S_1$ .

35 En la variante de la figura 3, cada superficie de contacto  $S_2, \dots, S_k$  entre dos capas adyacentes del apilamiento constitutivo de la capa central 3 está texturada y estrictamente paralela a las superficies de contacto  $S_0$  y  $S_1$  entre las capas externas 2, 4 y la capa central 3. Así, todas las superficies de contacto  $S_0, S_1, \dots, S_k$  entre dos capas adyacentes del elemento 1 que son bien de naturalezas diferentes, dieléctrica o metálica, bien dieléctricas de índices de refracción diferentes, están texturadas y paralelas entre ellas. En particular, cada capa  $3_1, 3_2, \dots, 3_k$  del apilamiento constitutivo de la capa central 3 presenta un espesor  $e_{3_1}, e_{3_2}, \dots, e_{3_k}$  uniforme, tomado perpendicularmente a las superficies de contacto  $S_0, S_1, \dots, S_k$ .

40 Como se muestra en la figura 1, la textura de cada superficie de contacto  $S_0, S_1$  ó  $S_0, S_1, \dots, S_k$  del elemento en capas 1 está formado por una pluralidad de motivos huecos o en saliente con respecto a un plan general de la superficie de contacto. Preferiblemente, la altura media de los motivos de cada superficie de contacto texturada  $S_0, S_1$  ó  $S_0, S_1, \dots, S_k$  está comprendida entre 1 micrómetro y 100  $\mu\text{m}$ . La altura media de los motivos de cada superficie

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|$$

de contacto texturada se define como la media aritmética  $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|$ , donde  $y_i$  es la distancia tomada entre la cima y el plano  $\Pi$  para cada motivo de la superficie, como se muestra esquemáticamente sobre la figura 1.

45 Según un segundo aspecto de la invención, el espesor  $e_3$  ó  $e_{3_1}, e_{3_2}, \dots, e_{3_k}$ , de la o cada capa constitutiva de la capa central 3 es inferior a la altura media de los motivos de cada superficie de contacto texturada  $S_0, S_1$  ó  $S_0, S_1, \dots, S_k$  del elemento en capas 1. Esta condición es importante para aumentar la probabilidad de que la interfaz de entrada de una radiación en una capa de la capa central 3 y la interfaz de salida de la radiación fuera de esta capa sean paralelas, y así aumentar el porcentaje de transmisión especular de la radiación a través del elemento en capas 1. En aras de la visibilidad de las diferentes capas, esta condición no ha sido estrictamente respetada sobre las figuras.

Preferiblemente, el espesor  $e_3$  ó  $e_{3_1}, e_{3_2}, \dots, e_{3_k}$  de la o cada capa constitutiva de la capa central 3 inferior a  $\frac{1}{4}$  de la altura media de los motivos de cada superficie de contacto texturada del elemento en capas. En la práctica, cuando la capa central 3 es una capa delgada o un apilamiento de capas delgadas, el espesor  $e_3$  ó  $e_{3_1}, e_{3_2}, \dots, e_{3_k}$

de cada capa de la capa central 3 es del orden de, o inferior a, 1/10 de la altura media de los motivos de cada superficie de contacto texturada del elemento en capas.

La figura 1 ilustra el recorrido de la radiación, que es incidente sobre el elemento en capas 1 del lado de la capa externa 2. Las irradiaciones incidentes  $R_i$  llegan sobre la capa externa 2 con un ángulo de incidencia  $\theta$  dado. Como se muestra sobre la figura 1, las radiaciones incidentes  $R_i$ , cuando alcanzan la superficie de contacto  $S_0$  entre la capa externa 2 y la capa central 3, se reflejan bien por la superficie metálica, bien por el hecho de la diferencia de índice de refracción en esta superficie de contacto respectivamente entre la capa externa 2 y la capa central 3 en la variante de la figura 2 y entre la capa externa 2 y la capa 3<sub>1</sub> en la variante de la figura 3. Como la superficie de contacto  $S_0$  está texturada, la reflexión opera en una pluralidad de direcciones  $R_r$ . La reflexión de la radiación por el elemento en capas 1 es por lo tanto difusa.

Una parte de la radiación incidente se refracta igualmente en la capa central 3. En la variante de la figura 2, las superficies de contacto  $S_0$  y  $S_1$  son paralelas entre ellas, lo que implica según la ley de Snell-Descartes que  $n_2 \cdot \sin(\theta) = n_4 \cdot \sin(\theta')$ , donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia de la radiación sobre la capa central 3 a partir de la capa externa 2 y  $\theta'$  es el ángulo de refracción de la radiación en la capa externa 4 a partir de la capa central 3. En la variante de la figura 3, como las superficies de contacto  $S_0, S_1, \dots, S_k$  son todas paralelas entre ellas, la relación  $n_2 \cdot \sin(\theta) = n_4 \cdot \sin(\theta')$  derivada de la ley de Snell-Descartes queda asegurada. Por lo tanto, en las dos variantes, como los índices de refracción  $n_2$  y  $n_4$  de las dos capas externas son sustancialmente iguales el uno al otro, las radiaciones  $R_t$  transmitidos por el elemento en capas se transmiten con un ángulo de transmisión  $\theta'$  igual a su ángulo de incidencia  $\theta$  sobre el elemento en capas. La transmisión de la radiación por el elemento en capas 1 es por lo tanto especular.

De manera análoga, en las dos variantes, una radiación incidente sobre el elemento en capas 1 del lado de la capa externa 4 se refleja de manera difusa y se transmite de manera especular por el elemento en capas, por las mismas razones que anteriormente.

De manera ventajosa, el elemento en capas 1 comprende un revestimiento antirreflejo 6 sobre al menos una de sus superficies externas lisas 2A y 4A. Preferiblemente, un revestimiento antirreflejo 6 está provisto sobre cada superficie principal externa del elemento en capas que está destinado a recibir una radiación. En el ejemplo de la figura 1, solo la superficie 2A de la capa externa 2 está provista de un revestimiento antirreflejo 6, ya que se trata de la superficie del elemento en capas que está dirigido del lado de incidencia de la radiación.

Como se ha evocado anteriormente, el revestimiento antirreflejo 6, previsto sobre la superficie lisa 2A y/o 4A de la capa externa 2 ó 4, puede ser de cualquier tipo que permita reducir la reflexión de la radiación en la interfaz entre el aire y la capa externa. Puede tratarse principalmente de una capa de índice de refracción comprendido entre el índice de refracción del aire y el índice de refracción de la capa externa, de un apilamiento en capas delgadas que juegan el papel de un filtro interferencial, o también de un apilamiento de capas delgadas que presentan un gradiente de índices de refracción.

Un ejemplo de procedimiento de fabricación del acristalamiento de la invención se describe a continuación en referencia a la figura 4. Según este procedimiento, la capa central 3 está depositada de manera conformada sobre una superficie texturada 2B de un sustrato transparente, rígido o flexible, que forma la capa externa 2 del elemento en capas 1. La superficie principal 2A de este sustrato opuesto a la superficie texturada 2B es lisa. Este sustrato 2 puede ser, principalmente, un sustrato en vidrio texturado de tipo SATINOVO®, ALBARINO® o MASTERGLASS®. En una variante, el sustrato 2 puede ser un sustrato a base de material polímero, rígido o flexible, por ejemplo de tipo polimetacrilato de metilo o policarbonato.

La deposición conformada de la capa central 3, que sea monocapa o formada por un apilamiento de varias capas, se realiza principalmente, preferiblemente, a vacío, por pulverización catódica asistida por campo magnético (pulverización dicha "catódica con magnetron"). Esta técnica permite depositar, sobre la superficie texturada 2B del sustrato 2, bien la capa única de manera conformada, bien las diferentes capas del apilamiento sucesivamente de manera conformada. Puede tratarse en particular de capas delgadas dieléctricas, principalmente de capas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnZnO}_x$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{NbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ , o de capas delgadas metálicas, principalmente de capas de plata, de oro, de titanio, de niobio, de silicio, de aluminio, de aleación níquel-cromo (NiCr), o de aleaciones de estos metales.

En el procedimiento de la figura 4, la segunda capa externa 4 del elemento en capas 1 puede formarse recubriendo la capa central 3 con una capa sol-gel transparente de índice de refracción sustancialmente igual al del sustrato 2. Esta capa, en el estado viscoso, líquido o pastoso, se une a la textura de la superficie 3B de la capa central 3 opuesta al sustrato 2. Así, se garantiza, en el estado endurecido de la capa 4, la superficie de contacto  $S_1$  entre la capa central 3 y la capa externa 4 está bien texturada y paralela a la superficie de contacto  $S_0$  entre la capa central 3 y la capa externa 2.

La capa externa 4 del elemento en capas 1 de la figura 4 es una capa sol-gel, depositada por un procedimiento sol-gel sobre la superficie texturada de la capa central 3.

Finalmente, una o varias capas adicionales 12 pueden formarse por encima del elemento en capas. En este caso, la o las capas adicionales son preferiblemente un sustrato en vidrio plano, un separador de material plástico o una superposición de un separador y de un sustrato de vidrio plano.

5 Según un modo de realización de la invención, puede ser interesante formar sobre la capa sol-gel que forma la capa externa del elemento en capas, una capa adicional 12 posicionando un separador laminado en PVB o EVA, contra la superficie externa principal lisa del elemento en capas. La capa adicional 12 tiene en este caso sustancialmente y de manera preferida el mismo índice de refracción que la capa externa del elemento en capas obtenida a partir de un procedimiento sol-gel.

10 La capa adicional puede ser igualmente un sustrato transparente por ejemplo un vidrio plano. En este caso, la capa adicional se utiliza como un contra-sustrato. La capa sol-gel asegura entonces una adhesión entre la capa externa inferior provista de la capa central y el contra-sustrato.

La utilización de un sustrato transparente como capa adicional superior es particularmente útil cuando la capa adicional directamente por debajo de dicha capa adicional superior está formada por un separador laminado polímero.

15 Una primera capa adicional 12 formada por un separador laminado en PVB o EVA puede situarse contra la superficie superior externa del elemento en capas y una segunda capa adicional 12 constituida por un sustrato en vidrio plano puede sobremontar el separador.

20 En esta configuración, las capas adicionales están asociadas al elemento en capas, por un procedimiento clásico de laminado. En este procedimiento, se sitúa sucesivamente, a partir de la superficie principal externa superior del elemento en capas, el separador laminado polímero y el sustrato, luego se aplica a la estructura laminada así formada una compresión y/o un calentamiento, al menos a la temperatura de transición vítrea del separador laminado polímero, por ejemplo en una prensa o una estufa.

25 A lo largo de este procedimiento de laminado, cuando el separador forma la capa superior adicional situada directamente por encima del elemento en capa cuya capa superior es una capa sol-gel, se conforma a la vez en la superficie superior de la capa sol-gel y en la superficie inferior del sustrato en vidrio plano.

En el procedimiento ilustrado sobre la figura 5, el elemento en capas 1 es una película flexible de espesor total del orden de 200-300  $\mu\text{m}$ . El elemento en capas está formado por la superposición:

- de una capa adicional inferior 12 formada por una película flexible polimérica,
- 30 - de una capa externa 2 en material fotorreticulado y/o fotopolimerizable bajo la acción de una radiación UV, aplicada contra una de las superficies principales lisas de la película flexible,
- de una capa central 3,
- de una capa sol-gel que tiene un espesor de 50 nm a 50  $\mu\text{m}$  de manera a formar la segunda capa externa 4 del elemento en capas 1.

35 La película flexible que forma la capa adicional inferior puede ser una película de polietileno tereftalato (PET) que tiene un espesor de 100  $\mu\text{m}$ , y la capa externa 2 puede ser una capa de resina endurecible por los UV de tipo KZ6661 comercializada por la sociedad JSR Corporation que tiene un espesor de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ . La película flexible y la capa 2 tienen las dos sustancialmente el mismo índice de refracción, del orden de 1,65 a 589 nm. En el estado endurecido, la capa de resina presenta una buena adhesión con el PET.

40 La capa de resina 2 se aplica sobre la película flexible con una viscosidad que permite la texturización sobre su superficie 2B opuesta a la película 12. Como se ilustra sobre la figura 5, la texturización de la superficie 2B puede realizarse con ayuda de un rodillo 13 que tiene en su superficie una texturización complementaria de la que hay que formar sobre la capa 2. Una vez formada la texturización, la película flexible y la capa de resina 2 superpuestas son irradiadas con una radiación UV, como se muestra por la flecha de la figura 5, lo que permite la solidificación de la capa de resina 2 con su texturización y el ensamblaje entre la película flexible y la capa de resina 2.

45 La capa central 3 de índice de refracción diferente del de la capa externa 2 se deposita luego de manera conformada sobre la superficie texturada 2B, por pulverización catódica con magnetrón. Esta capa central puede ser monocapa o formada por un apilamiento de capas, como se ha descrito anteriormente. Puede tratarse por ejemplo:

- de una capa de  $\text{TiO}_2$  que tiene un espesor comprendido entre 55 y 65 nm, bien del orden de 60 nm y un índice de refracción de 2,45 a 550 nm,
- 50 - de un apilamiento de capas que comprende al menos una capa a base de plata tal como se describe en las solicitudes de aplicación WO 02/48065 y EP 0 847 965.

La capa sol-gel se deposita luego sobre la capa central 3 de manera a formar la segunda capa externa 4 del elemento en capas 1. Esta segunda capa externa 4 se conforma en la superficie texturada 3B de la capa central 3 opuesta a la capa externa 2.

5 Una capa de adhesivo 14, recubierta por una banda de protección (liner en inglés) 15 destinada a ser retirada para el pegado, pueden ponerse sobre la superficie externa 4A de la capa 4 del elemento en capas 1. El elemento en capas 1 se presenta así bajo la forma de una película flexible listo para pegarse sobre una superficie, tal como una superficie de un acristalamiento, con el fin de conferir a esta superficie propiedades de reflexión difusa. En el ejemplo de la figura 5, la capa de adhesivo 14 y la banda de protección 15 se sitúan sobre la superficie externa 4A de la capa 4. La superficie externa 2A de la capa 2, que está destinada a recibir una radiación incidente, está dotada en cuanto a ella de un revestimiento antirreflejo.

De manera particularmente ventajosa, como se sugiere sobre la figura 5, las diferentes etapas del procedimiento pueden efectuarse en continuo sobre la misma línea de fabricación.

15 El establecimiento del o de los revestimientos antirreflejo del elemento en capas 1 no ha sido representado sobre las figuras 4 a 5. Hay que señalar que, en cada uno de los procedimiento ilustrados sobre estas figuras, el o los revestimientos antirreflejo pueden ponerse sobre las superficies lisas 2A y/o 4A de la capas externas antes o después del ensamblaje del elemento en capas, de manera indiferente.

20 La invención no está limitada a los ejemplos descritos y representados. En particular, cuando el elemento en capas es una película flexible como en el ejemplo de la figura 5, el espesor de cada capa externa formada a base de una película polímera, por ejemplo a base de una película de PET, puede ser superior a 10  $\mu\text{m}$  principalmente del orden de 10  $\mu\text{m}$  a 1 mm.

Además, la texturización de la primera capa externa 2 en el ejemplo de la figura 5 puede obtenerse sin recubrir una capa de resina endurecible depositada sobre la película polímera, pero directamente por grabado en caliente de una película polímera, principalmente por laminado con ayuda de un rodillo texturado o por prensado con ayuda de un punzón.

25 Arquitecturas análogas pueden igualmente ser pretendidas para sustratos plásticos en lugar de sustratos en vidrio.

30 El acristalamiento según la invención es, susceptible de ser utilizado para todas las aplicaciones conocidas de acristalamiento, como para vehículos, edificios, mobiliario urbano, mobiliario de interior, alumbramiento, pantallas de publicidad, etc. Puede tratarse igualmente de una película flexible a base de material polímero, principalmente apta para colocarse sobre una superficie con el fin de conferir propiedades de reflexión difusa preservando sus propiedades de transmisión.

35 El elemento en capas con fuerte reflexión difusa de la invención puede utilizarse en un sistema de visualización dicha cabeza arriba, o "Head Up Display" (HUD). De manera conocida, los sistemas HUD, que son útiles principalmente en las cabinas de pilotaje de avión, trenes, pero también hoy en día en vehículos automóviles de particulares (coches, camiones, etc.) permiten publicar informaciones proyectadas sobre un acristalamiento, en general el parabrisas del vehículo, que se reflejan hacia el conductor o el observador. Estos sistemas permiten informar el conductor del vehículo sin que este aparte su mirada del campo de visión por delante del vehículo, lo que permite aumentar grandemente la seguridad. El conductor percibe una imagen virtual que se sitúa a una cierta distancia por detrás del acristalamiento.

40 Según un aspecto de la invención, el elemento en capas está integrado en un sistema HUD como acristalamiento, sobre el que se proyectan las informaciones. Según otro aspecto de la invención, el elemento en capas es una película flexible colocada sobre una superficie principal de un acristalamiento de un sistema HUD, principalmente un parabrisas, proyectándose las informaciones sobre el acristalamiento del lado de la película flexible. En estos dos casos, opera una fuerte reflexión difusa sobre la primera superficie de contacto texturada encontrada por la radiación en el elemento en capas, lo que permite una buena visualización de la imagen virtual, mientras que la transmisión especular a través del acristalamiento está preservada, lo que garantiza una visión neta a través del acristalamiento.

45 Se señala que, en los sistemas HUD del estado de la técnica, la imagen virtual se obtiene proyectando las informaciones sobre un acristalamiento (principalmente un parabrisas) que tiene una estructura laminada formada por dos hojas de vidrio y de un separador de material plástico. Un inconveniente de estos sistemas existentes es que el conductor observa luego una imagen doble, una primera imagen reflejada por la superficie del acristalamiento orientada hacia el interior del habitáculo y una segunda imagen por reflexión de la superficie exterior del acristalamiento, estando ligeramente desplazadas estas dos imágenes la una respecto de la otra. Este desplazamiento puede perturbar la visión de la información.

55 La invención permite remediar este problema. En efecto, cuando el elemento en capas está integrado en un sistema HUD, como acristalamiento o como película flexible colocada sobre la superficie principal del acristalamiento que recibe la radiación de la fuente de proyección, la reflexión difusa sobre la primera superficie de contacto texturada encontrada por la radiación en el elemento en capas puede ser netamente más elevada que la reflexión sobre las

superficies externas en contacto con el aire. Así, se limita la doble reflexión favoreciendo la reflexión sobre la primera superficie de contacto texturada del elemento en capas.

**Ejemplos**

I. Preparación de soluciones sol-gel y de capas sol-gel que comprenden un índice de refracción ajustable

5 Las capas sol-gel preparadas en los ejemplos comprenden una matriz híbrida orgánica/inorgánica de sílice y de óxido de circonio en la que están dispersas partículas de dióxido de titanio. Los compuestos principales utilizados en las soluciones sol-gel son:

- 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO),
- propóxido de circonio en forma de solución al 70% en masa en propanol,

10 - TiO<sub>2</sub>, comercializado bajo el nombre Cristal Activ<sup>tm</sup>, en forma de partículas de diámetro inferior a 50 nm en una dispersión acuosa que presenta un contenido sólido de 23% en masa.

15 Una primera composición precursora de la matriz se prepara mezclando el organosilano, la solución de propóxido de circonio, ácido acético y opcionalmente agua. Los constituyentes se mezclan gota a gota bajo agitación fuerte. Los otros compuestos se añaden luego en esta primera composición, es decir la dispersión acuosa de dióxido de titanio en forma de partículas, el tensioactivo y opcionalmente otros disolventes de dilución tal como el etanol. Se obtiene así la solución sol-gel.

20 En función de las proporciones de la dispersión de dióxido de titanio añadidas a la solución sol-gel, la matriz de la capa sol-gel una vez reticulada estará más o menos cargada en partícula de TiO<sub>2</sub>. El índice de refracción de la capa sol-gel depende de la fracción en volumen de dióxido de titanio. Así es posible hacer variar el índice de refracción de la capa sol-gel resultante entre 1,490 y 1,670 con un ajuste de alta precisión del orden de 0,001. Por lo tanto es posible obtener para todos los tipos de sustratos en vidrio estándares utilizados como capa externa inferior, una similitud de índices inferior a 0,015.

El contenido sólido de la capa sol-gel influye sobre el espesor máximo que es posible depositar en una pasada.

25 Con el fin de ilustrar estos resultados, se prepararon diferentes soluciones sol-gel. Estas soluciones se aplicaron luego por pulverización sobre un soporte y se reticularon durante una duración de 20 minutos a algunas horas a una temperatura de 150°C o de 200°C de manera a formar capas sol-gel que presentan índices de refracción que varían entre 1,493 a 1,670.

II. Influencia de las proporciones en volumen de TiO<sub>2</sub> sobre el índice de refracción de la capa sol-gel

30 Las tablas siguientes recapitulan las composiciones de las soluciones sol-gel ensayadas así como las composiciones de las capas sol-gel resultantes.

En lo concerniente a la solución sol-gel, las proporciones dadas corresponden a las proporciones en masa con respecto a la masa total de la solución sol-gel.

Solución sol-gel	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Compuestos principales:									
GLYMO	68,1	64,2	55,6	52,5	22,5	20,3	18,3	16,6	14,8
Propóxido de circonio	4,8	4,5	3,9	3,7	1,6	1,4	1,3	1,2	1,0
TiO <sub>2</sub>	0,0	2,8	4,2	6,5	3,5	5,1	6,6	7,8	9,1
aditivos									
Ácido acético	4,3	4,0	3,5	3,3	1,4	1,3	1,1	1,0	0,9
3M-FC 4430	0,0	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4
Disolventes									
Propanol	2,0	1,9	1,7	1,6	0,7	0,6	0,5	0,5	0,4
Agua	12,8	21,6	24,4	31,6	16,0	20,9	25,5	29,2	33,3
Etanol	0,0	12,4	18,2	28,2	15,3	22,2	28,6	33,9	39,6

Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100
-------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

5 En lo concerniente a la capa sol-gel, las proporciones en volumen de TiO<sub>2</sub>, se definen con respecto al volumen total de los componentes principales que comprenden la matriz híbrida de sílice y de dióxido de circonio y las partículas de TiO<sub>2</sub>. Las proporciones de los componentes principales corresponden a las proporciones en masa de los compuestos principales de la capa sol-gel con respecto a la masa total de compuestos principales.

Capa sol-gel	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Compuestos principales*:									
Gly-SiO <sub>2</sub>	96	91	87	82	79	72	65	59	53
ZrO <sub>2</sub>	4	3	3	3	3	3	2	2	2
TiO <sub>2</sub>	0	6	9	14	18	26	33	39	46
% en volumen de TiO <sub>2</sub> **	0	3	5	8	9,8	15	20,1	24,7	30
Índice medido	1,493	1,517	1,529	1,557	1,567	1,600	1,623	1,651	1,674
Índice teórico	1,493	1,515	1,528	1,549	1,564	1,599	-	-	-

10 Después de la reticulación del organosilano y del propóxido de circonio por reacción de hidrólisis y de condensación, se obtiene en la capa sol-gel una matriz a base de óxido de silicio que comprende un grupo orgánico no hidrolizable denominado después "Gly-SiO<sub>2</sub>" y de óxido de circonio en la que se dispersan las partículas de TiO<sub>2</sub>. Estos tres compuestos representan los compuestos principales de la capa sol-gel.

15 La fracción en volumen de dióxido de titanio influye linealmente sobre el índice de refracción de la capa sol-gel para proporciones en volumen de TiO<sub>2</sub> inferior a 20%. Para proporciones superiores, el índice de refracción continúa aumentando pero se observa una inflexión de la pendiente de la curva. Sin embargo, una vez determinada la curva, el experto en la técnica está en disposición de estimar, por aproximación, el índice de refracción de una capa sol-gel que comprende una fracción en volumen de TiO<sub>2</sub> superior a 20%.

La figura 6 representa la evolución del índice de refracción en función de las proporciones en volumen de TiO<sub>2</sub> en la capa sol-gel. Se observa que la evolución lineal del índice de refracción en función de las proporciones de TiO<sub>2</sub> es lineal para proporciones inferiores a 20%.

La precisión del índice de refracción es de  $7 \times 10^{-4}$  para un error de 0,1% en volumen sobre la cantidad de TiO<sub>2</sub>.

### 20 III. Observación MEB

25 Se efectuaron observaciones por microscopía electrónica de barrido para asegurar que las capas sol-gel permiten rellenar en espesor la rugosidad del sustrato y obtener una superficie superior plana. Las imágenes de la figura 7 representan sustratos satinados de vidrio rugoso transparente Satinovo® de la sociedad Saint-Gobain sobre la que se deposita una capa sol-gel por procedimiento sol gel. Estos sustratos de 4 mm de espesor comprenden una superficie principal texturada obtenida por ataque ácido. Estos sustratos se utilizan por lo tanto como capa externa inferior del elemento en capas. La altura media de los motivos de la texturización de esta capa externa inferior, que corresponde a la rugosidad de Ra de la superficie texturada del vidrio Satinovo®, está comprendida entre 1 y 5 µm. Su índice de refracción es de 1,518 y su PV está comprendido entre 12 y 17 µm.

30 Sobre la imagen de la izquierda que representa una vista en corte del sustrato Satinovo® recubierto por la capa sol-gel, se ve claramente que la textura está formada por una pluralidad de motivos en huecos o en saliente con respecto al plano general de la superficie de contacto. El espesor de la capa sol-gel es de 14,3 µm.

La imagen de la derecha representa una vista tomada desde arriba de un mismo sustrato. De manera voluntaria, la capa sol-gel no ha sido aplicada sobre toda la superficie del sustrato Satinovo®. La capa sol-gel permite planarizar la rugosidad del sustrato.

### 35 IV. Evaluación de la influencia de la similitud de índices.

Con el fin de medir el efecto de la variación del índice de la capa sol-gel, se prepararon diferentes soluciones sol-gel y se depositaron sobre sustratos satinados de vidrio rugoso transparente Satinovo® definidos anteriormente. Los espesores de las capas sol-gel depositados después del secado son de aproximadamente 15 µm.

## ES 2 585 258 T3

Este ensayo tiene por objetivo mostrar la influencia de la similitud de índices entre la capa externa superior e inferior sobre las propiedades ópticas del acristalamiento tal como:

- los valores de transmisión luminosa  $T_L$  en el visible en %, medida según la norma ISO 9050:2003 (iluminante D65; 2º observador),
- 5 - los valores de turbidez en transmisión (Haze T) en %, medido con un instrumento de medición nefelómetro según la norma ASTM D 1003 para una radiación incidente sobre el elemento en capas del lado de la capa externa inferior,
- la claridad en % con el nefelómetro Haze-Gard de BYK.

10 Además, la calidad “de visión” a través del sustrato así revestido fue evaluada visualmente por 5 observadores a ciegas, es decir sin que los observadores conocieran las características tal como el índice de refracción o la similitud de índices de las capas sol-gel con el sustrato. Los observadores atribuyeron para cada sustrato revestido de una capa sol-gel un indicador de apreciación elegido entre: “ - “ no correcto, “ + “ correcto, “ ++ “ bueno, “ +++ “ excelente.

15 Para simplificar este ensayo, la capa central fue omitida. Sin embargo, la ausencia de capa central no modifica la tendencia observada que concierne a las propiedades estudiadas.

Las tablas siguientes recapitulan las composiciones de las soluciones sol-gel ensayadas así como las composiciones de las capas sol-gel resultantes.

Los resultados obtenidos se reagrupan en la tabla siguiente.

Capa sol-gel	Índice 589 nm	$\Delta n$	TL (%)	Turbidez (%)	Claridad (%)	Observación visual				
						P1	P2	P3	P4	P5
G	1,623	-0,105	-	-	20,7	-	-	-	-	-
E	1,566	-0,048	-	-	76,9	-	-	-	-	-
D	1,557	-0,039	-	-	87,4	-	+	++	++	++
P	1,532	-0,014	89,8	0,3	94	+	+	+	++	++
C	1,529	-0,010	-	-	97,5	++	++	++	++	++
O	1,524	-0,006	90,0	0,5	98	+++	+++	+++	+++	+++
B	1,517	0,002	-	-	98	+++	+++	+++	+++	+++
N	1,514	0,000	89,8	0,5	100	+++	+++	+++	+++	+++
M	1,508	0,010	90,0	0,5	98	++	++	++	++	++
L	1,504	0,014	89,6	0,4	96	++	++	++	++	++
K	1,500	0,018	90,0	0,5	93	-	+	++	++	++
A	1,493	0,025	89,9	1,1	90	-	-	-	-	-
Q	1,484	0,030	89,5	1,6	78	-	-	-	-	-
R	1,476	0,038	89,5	3,5	68	-	-	-	-	-
S	1,468	0,046	89,5	2,9	60	-	-	-	-	-

20  $\Delta n$  representa la variación del índice entre el sustrato Satinovo® y la capa sol-gel.

La figura 8 es un gráfico que muestra a la evolución de la turbidez (eje de las ordenadas situado a la derecha) y la claridad (eje de las ordenadas situado a la izquierda) en función del índice de refracción de la capa sol-gel. El trazo negro vertical ilustra el índice del sustrato de vidrio Satinovo®.

La figura 9 es un gráfico que muestra la evolución de la turbidez (eje de las ordenadas situado a la derecha) y la claridad (eje de las ordenadas situado a la izquierda) en función de la variación del índice de refracción entre el sustrato Satinovo® y la capa sol-gel.

5 Cuando la capa sol-gel tiene un índice comprendido entre 1,500 y 1,530 se obtienen valores de la turbidez a través del sustrato así revestido inferiores al 0,5%. Sin embargo, los valores de la turbidez de ellas mismas no bastan para caracterizar la excelencia de la visión. Es por lo que la claridad también ha sido determinada. Se constata que contrariamente a los valores de la turbidez que son prácticamente constantes en el intervalo de índice indicado, los valores de claridad manifiestan en el interior de este intervalo un pico centrado para valores de índice de refracción de la capa sol-gel alrededor del valor del índice del sustrato sea 1,518. Más particularmente, se obtuvieron buenos resultados por una diferencia de índices inferior a 0,020 y excelentes resultados para una diferencia de índices inferior a 0,015, véase inferior a 0,005.

10 En conclusión, el valor absoluto de la diferencia de índice entre la capa externa inferior de índice n1 y la capa externa superior sol-gel de índice n2 es preferiblemente inferior a 0,020, mejor inferior a 0,015 y mejor aún inferior a 0,013.

15 V. Influencia del laminado

Con el fin de demostrar que el laminado no perturba los comportamientos ópticos, se realizaron ensayos comparativos entre:

S1: un sustrato Satinono® revestido de una capa sol-gel O,

20 S2: un sustrato Satinono® revestido de una capa sol-gel O laminada con vidrio plano gracias a un separador en PVB.

S3: un sustrato Satinono® revestido de separador en PVB.

	TL (%)	Turbidez (%)	Claridad (%)
S1	90,1	1,88	92,5
S2	88,5	1,22	99,4
S3	-	4,5	58

25 Incluso si se obtienen mejores resultados cuando el sustrato no es laminado, los comportamientos ópticos son buenos en los dos casos. El laminado presenta el interés de “planarizar” o borrar las imperfecciones de la superficie principal de la capa sol-gel. Se obtiene así una superficie externa completamente plana, sin aspecto de ondas y protegida del polvo.

Es interesante notar que un laminado directo sin capa sol-gel conduce a una turbidez de 4,5% y una claridad de 58%, valor totalmente fuera de los límites admisibles.

VI. Influencia de la presencia de la capa magnetrón

30 Este ensayo ha sido realizado con un elemento en capa transparente que comprende el apilamiento siguiente:

- capa externa inferior: sustrato de vidrio Satinovo® de 4 mm o 6 mm,
- capa central: apilamiento de capas que comprenden al menos una capa a base de plata depositadas por deposición con magnetrón,
- capa externa superior: capa sol-gel O,
- 35 - capa adicional superior: separador de PVB,
- capa adicional superior: vidrio plano de 4 mm.

La presencia de la capa central depositada con magnetrón confiere al elemento en capas un efecto turbio intrínseco que proviene de las reflexiones sobre la capa central. Incluso en el caso de una perfecta similitud de índices, se tiene entonces turbidez. El valor de turbidez depende propiedades de la capa central.

40 La capa sol-gel se aplica. Finalmente, el conjunto es laminado al poner en contacto un separador en PVB de un espesor de 0,38 mm con la capa sol-gel y un vidrio plano Planilux®. Los vidrios satinados y planos tienen un espesor de 4 mm para los dos primeros ejemplos con las capas SKN y de 6 mm para los dos últimos.

El apilamiento de capas de la capa central se describe por ejemplo en las solicitudes de aplicación WO 02/48065 y EP 0 847 965. Las capas centrales, cuando se depositan sobre una superficie plana, presentan las características dadas a continuación.

	TL (%)	Re%	Ri%
SKN165	60	16	17
SKN154	50	18	28
PB120	20	21	31
SS108	8	42	37

- 5 En la tabla siguiente, los valores de turbidez y de claridad han sido medidos para diferentes elementos en capas que comprenden como capa central apilamientos de capas a base de plata depositadas con magnetrón. Se constata entonces que la turbidez aumenta y puede alcanzar valores relativamente elevados, de algunos tanto por ciento. Sin embargo, la claridad en cuanto a ella se mantiene alta con valores por encima de 97%. Esto permite tener acristalamientos con una muy buena calidad de visión en transmisión.

Elementos en capas	TL (%)	Turbidez (%)	Claridad (%)
E1: SKN165	52,7	4,5	97,8
E2: SKN154	46,1	4,3	97,5
E3: PB120	26,2	2,9	98,5
E4: SS108	12,4	3,5	98,1

10

## REIVINDICACIONES

1. Elemento en capas (1) transparente que tiene dos superficies principales externas (2A, 4A) lisas, caracterizado porque el elemento en capas comprende:
- 5 - dos capas externas, una capa externa inferior (2) y una capa externa superior (4), que forman cada una de las dos superficies principales externas (2A, 4A) del elemento en capas y que están constituidas por materiales dieléctricos que tienen sustancialmente el mismo índice de refracción ( $n_2$ ,  $n_4$ ), y
- una capa central (3) intercalada entre las capas externas, estando formada esta capa central (3) bien por una capa única que es una capa dieléctrica de índice de refracción ( $n_3$ ) diferente del de las capas externas o una capa metálica, bien por un apilamiento de capas ( $3_1$ ,  $3_2$ , ...,  $3_k$ ) que comprende al menos una capa dieléctrica de índice de refracción diferente del de las capas externas o una capa metálica.
- 10 donde cada superficie de contacto ( $S_0$ ,  $S_1$ , ...,  $S_k$ ) entre dos capas adyacentes del elemento en capas que son una dieléctrica y la otra metálica, o que son dos capas dieléctricas de índices de refracción diferentes, está texturada y es paralela a otras superficies de contacto texturadas entre dos capas adyacentes que son una dieléctrica la otra metálica o que son dos capas dieléctricas de índices de refracción diferentes, y
- 15 donde la capa externa superior (4) es una capa sol-gel que comprende una matriz híbrida orgánica/inorgánica a base de silicio.
2. Elemento en capas según la reivindicación 1, caracterizada porque el valor absoluto de la diferencia de índice de refracción a 589 nm entre los materiales dieléctricos constitutivos de las dos capas externas del elemento en capas es inferior o igual a 0,020, preferiblemente inferior o igual a 0,015.
- 20 3. Elemento en capas según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque el valor absoluto de la diferencia de índice de refracción a 589 nm entre, por una parte, las capas externas (2, 4) y, por otra parte, al menos una capa dieléctrica de la capa central (3) es superior o igual a 0,3, preferiblemente superior o igual a 0,5.
- 25 4. Elemento en capas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa sol-gel comprende además partículas de al menos un óxido metálico o al menos un calcogenuro.
5. Elemento en capas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la matriz híbrida orgánica/inorgánica a base de silicio comprende además al menos un óxido metálico.
6. Elemento en capas según una cualquiera de las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizado porque el óxido metálico comprende un metal elegido entre el titanio, circonio, cinc, niobio, aluminio y molibdeno.
- 30 7. Elemento en capas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa sol-gel comprende una matriz híbrida orgánica/inorgánica de silicio y de óxido de circonio en la que están dispersas partículas de dióxido de titanio.
8. Elemento en capas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la turbidez en transmisión es inferior a 5% y/o la claridad es superior a 93%.
- 35 9. Elemento en capas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa sol-gel se obtiene por endurecimiento de una solución sol-gel y comprende el producto resultante de la hidrólisis y de la condensación de al menos un organosilano de fórmula general  $R_nSiX_{(4-n)}$  en la que:
- $n$  igual a 1, 2, 3, preferiblemente  $n$  igual a 1 ó 2 y mejor  $n$  igual a 1,
- 40 - grupos X, idénticos o diferentes, representan grupos hidrolizables elegidos entre los grupos alcoxi, alciloxi o halogenuro, preferiblemente alcoxi y
- los grupos R, idénticos o diferentes, representan grupos orgánicos no hidrolizables ligados al silicio por un átomo de carbono.
10. Elemento en capas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa sol-gel se obtiene por endurecimiento de una solución sol-gel y comprende el producto resultante de la hidrólisis y de la condensación de:
- 45 i) al menos un organosilano de:
- ii) al menos un precursor de un óxido metálico y/o
- iii) partículas de al menos un óxido metálico o al menos un calcogenuro.

11. Elemento en capas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende además al menos una capa adicional posicionada por encima o por debajo de las capas externas superior y/o inferior, preferiblemente elegida entre:
- 5 - los sustratos transparentes elegidos entre los polímeros, vidrios o cerámicas que comprenden dos superficies principales lisas,
  - los materiales endurecibles inicialmente en un estado viscoso, líquido o pastoso adaptado a operaciones de conformación,
  - separadores de material plástico termoformable o sensible a la presión.
12. Elemento en capas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa externa inferior del elemento en capas se elige entre:
- los sustratos transparentes en los cuales una de las superficies principales está texturada y la otra lisa, preferiblemente elegidos entre los polímeros, vidrios, cerámicas,
  - una capa de material dieléctrico elegido entre los óxidos, nitruros o halogenuros de uno o varios metales de transición, no metales o metales alcalino-térreos,
  - 15 - una capa a base de materiales endurecibles inicialmente en un estado viscoso, líquido o pastoso adaptados a operaciones de conformación que comprende:
    - o materiales fotoendurecibles y/o fotopolimerizables,
    - o las capas depositadas por un procedimiento sol-gel,
  - los separadores de material plástico termoformable o sensible a la presión pudiendo ser preferiblemente a base de polímeros elegidos entre los polibutiratos de vinilo (PVB), policloruros de vinilo (PVC), poliuretanos (PU), polietilenos tereftalatos (PET) o copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA).
13. Elemento en capas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa o el apilamiento de capas de la capa central comprende:
- 25 - al menos una capa delgada constituida por un material dieléctrico elegido entre óxidos, nitruros o halogenuros de uno o varios metales de transición, no metal o metales alcalino-térreos.
  - al menos una capa delgada metálica, principalmente una capa delgada de plata, oro, cobre, titanio, niobio, silicio, aluminio, aleación níquel-cromo (NiCr), acero inoxidable, o de sus aleaciones.
14. Procedimiento de fabricación de un elemento en capas tal como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende las etapas siguientes:
- 30 - se proporciona, como capa externa inferior, un sustrato transparente donde una de sus superficies principales está texturada y la otra superficie principal es lisa;
  - se deposita una capa central sobre la superficie principal texturada de la capa externa inferior, bien, cuando la capa central está formada por una capa única, que es una capa dieléctrica de índice de refracción diferente del de la capa externa inferior o una capa metálica, depositando la capa central de manera conformada sobre dicha superficie principal texturada, bien, cuando la capa central está formada por un apilamiento de capas que comprenden al menos una capa dieléctrica de índice de refracción diferente del de la capa externa inferior o una capa metálica, depositando las capas de la capa central sucesivamente de manera conformada sobre dicha superficie principal texturada;
  - 35 - se forma la capa externa superior sol-gel sobre la superficie principal texturada de la capa central opuesta a la capa externa inferior, donde las capas externas inferior y superior están constituidas por materiales dieléctricos que tienen sustancialmente el mismo índice de refracción, por deposición mediante un procedimiento sol-gel,
  - opcionalmente se forma al menos una capa adicional superior y/o inferior sobre la o las superficies principales externas lisas del elemento en capas.
- 45 15. Utilización de un elemento en capas (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 como todo o parte de un acristalamiento para un vehículo, para un edificio, para un mobiliario urbano, para un mobiliario de interior, para una pantalla de publicidad, para un sistema Head Up Display.



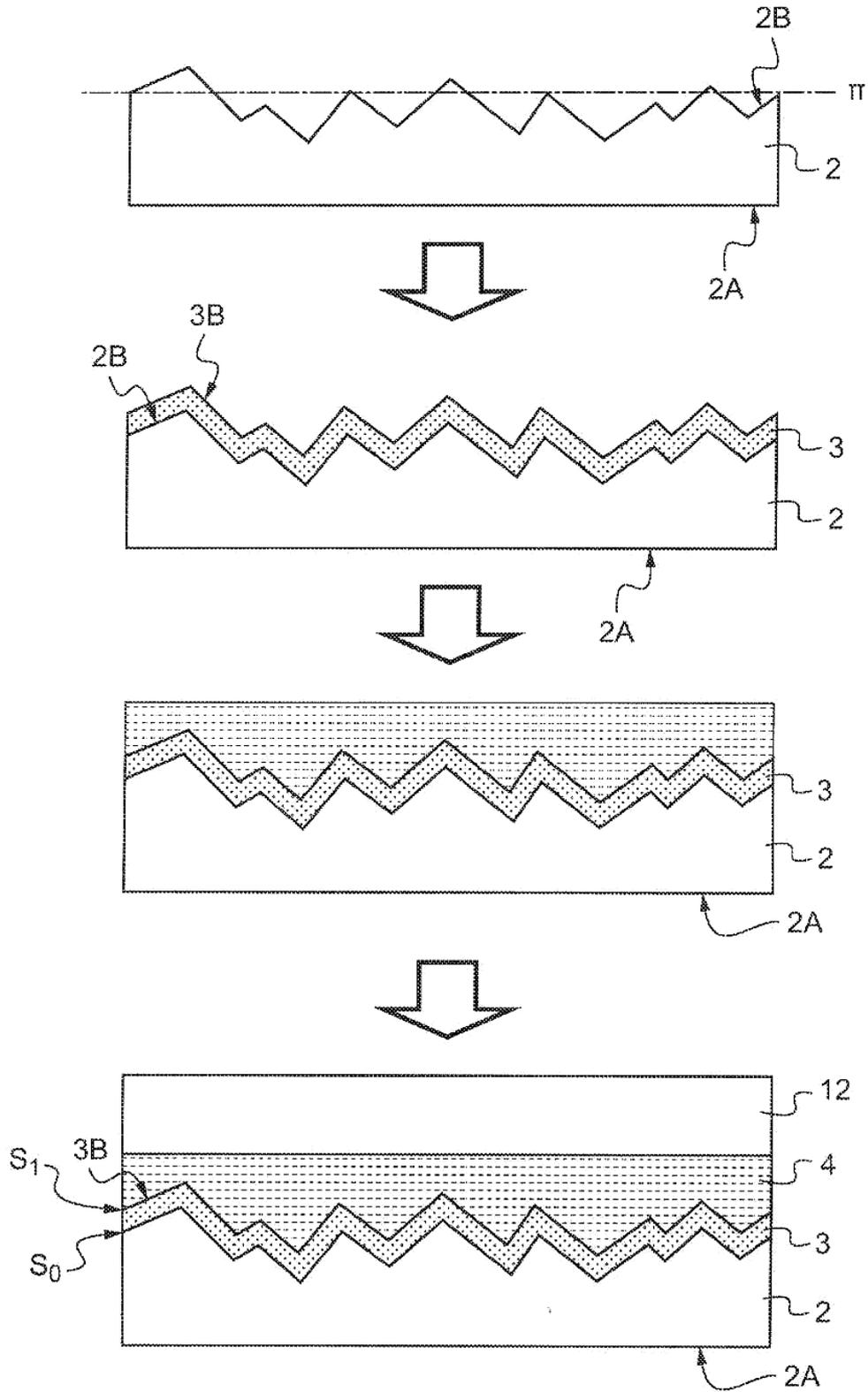


Fig.4

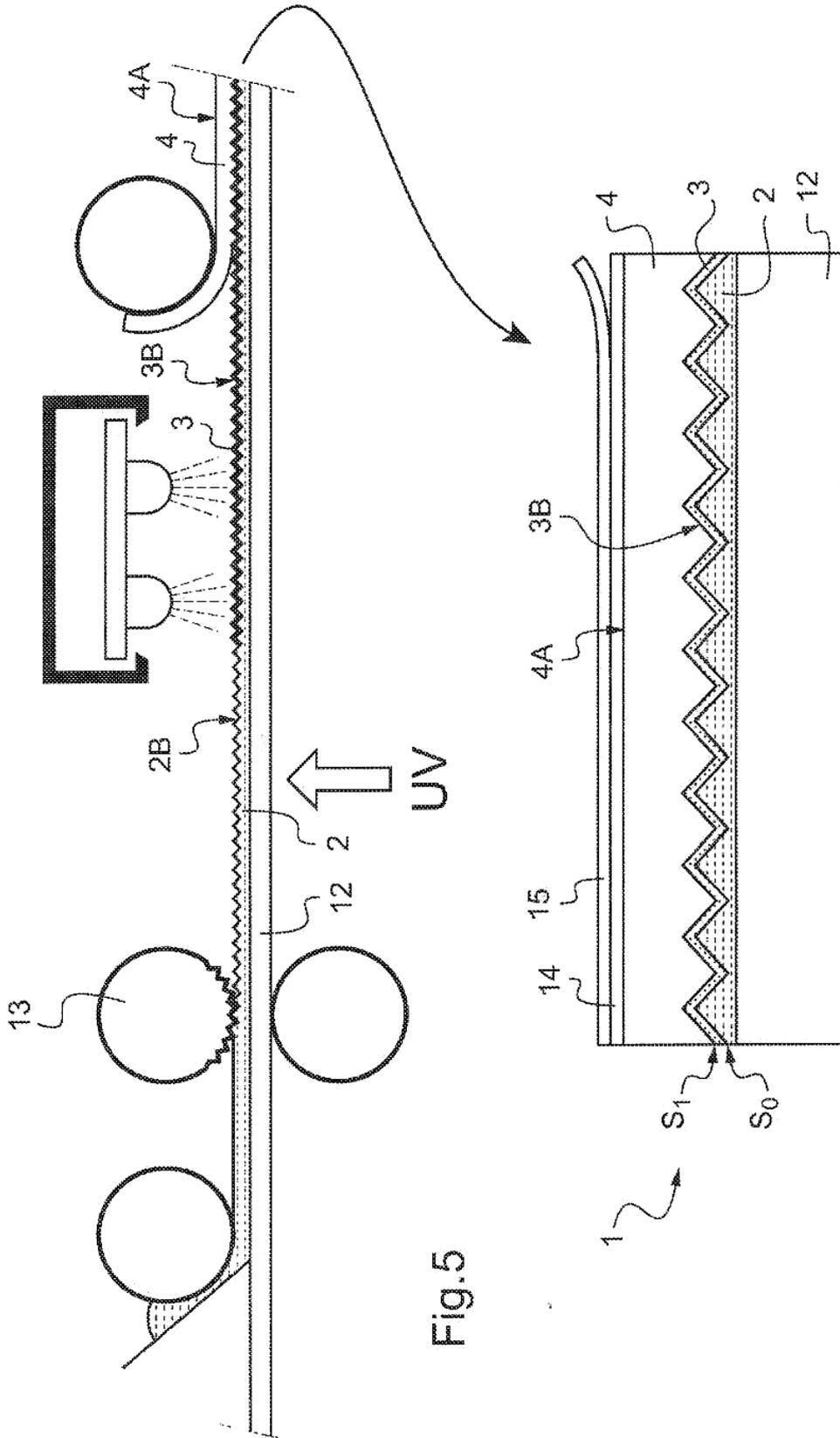


Fig.5

FIG. 6

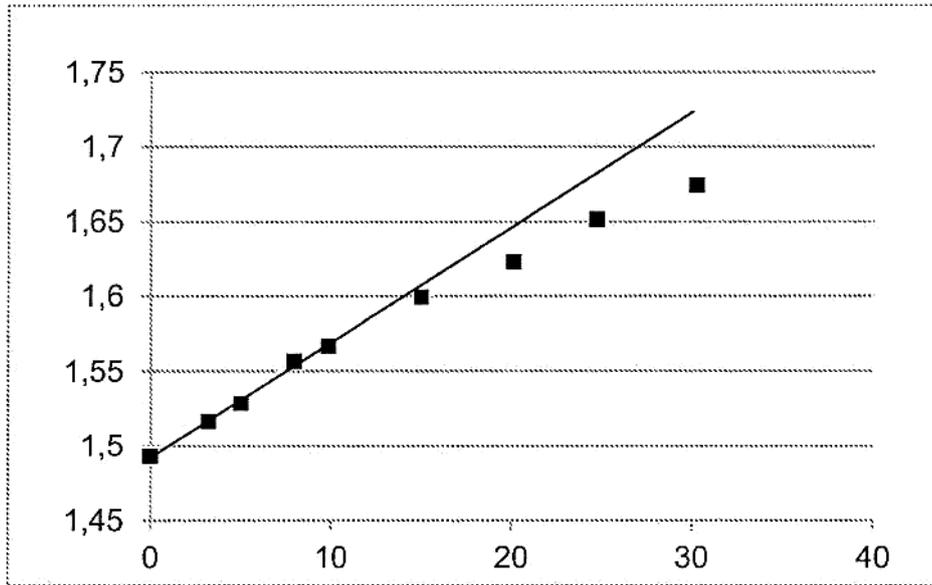


FIG. 7

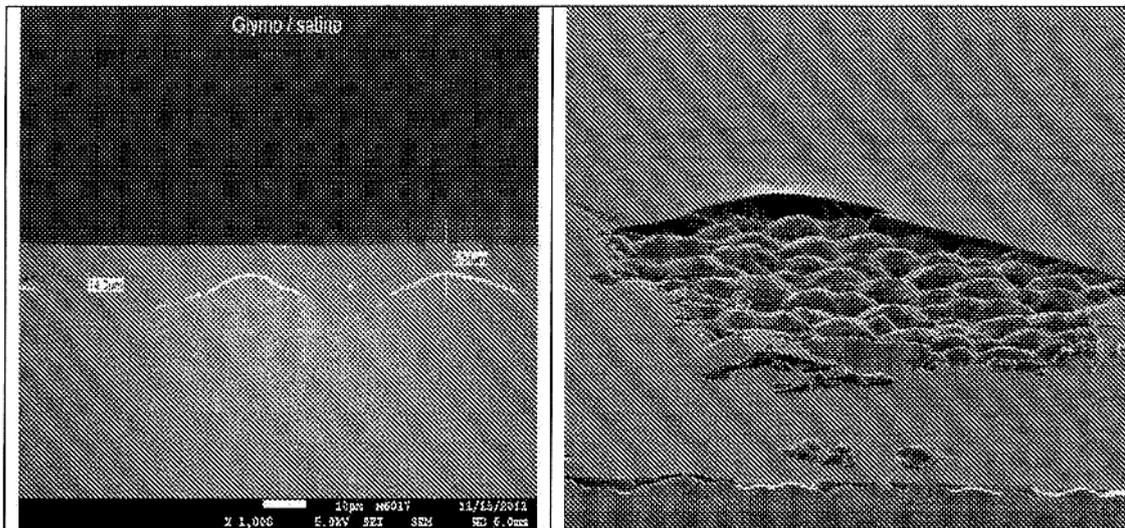


FIG. 8

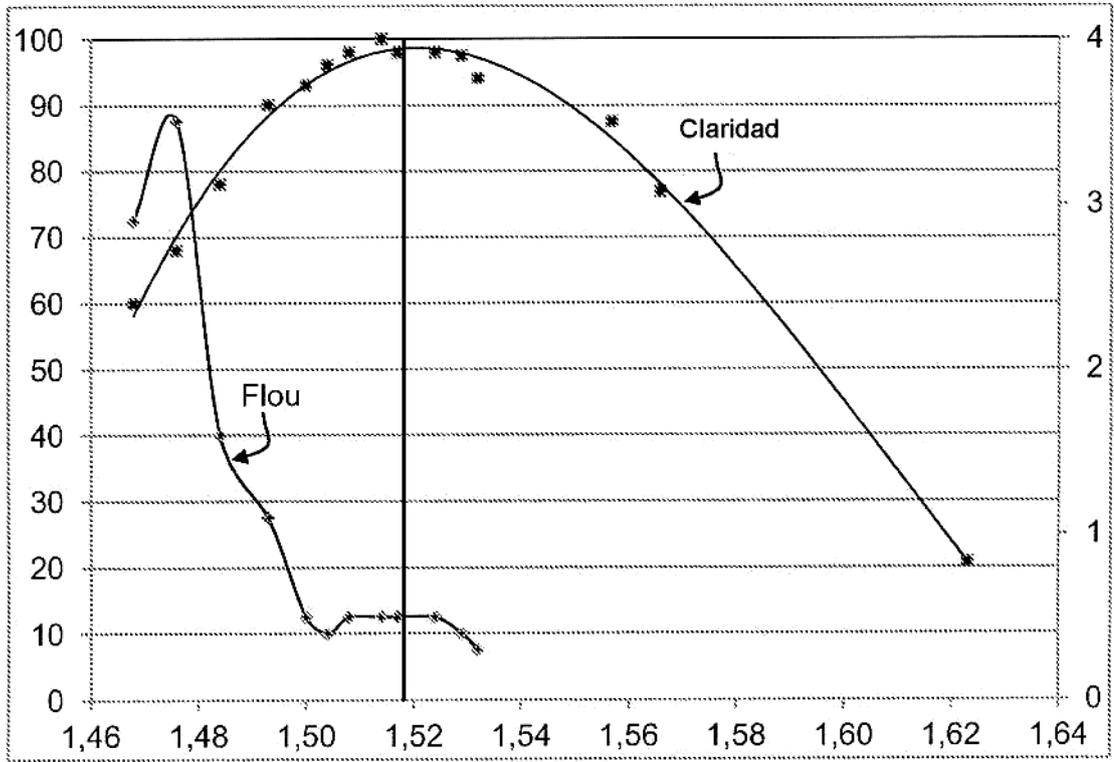


FIG. 9

