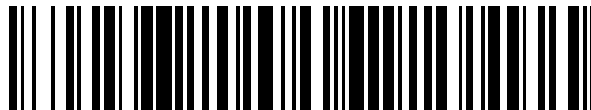


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 598**

51 Int. Cl.:

C03C 17/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.03.2013 PCT/FR2013/050437**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2013 WO13132176**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2013 E 13712875 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2822909**

54 Título: **Acrilamiento anti-condensación**

30 Prioridad:

05.03.2012 FR 1251975

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

03.11.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LAMINE, DRISS y
ROY, SÉBASTIEN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 588 598 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Acristalamiento anti-condensación

La invención tiene que ver con el campo de los acristalamientos que comprenden un sustrato de vidrio, provisto sobre al menos una de sus caras de un apilamiento de capas delgadas.

5 Por razones medioambientales y relacionadas con la preocupación de economizar energía, las viviendas se proporcionan actualmente con acristalamientos múltiples, dobles, incluso triples, dotadas con frecuencia de capas con propiedades de baja emisividad destinadas a limitar las transferencias de calor hacia el exterior de la vivienda. Estos acristalamientos con un coeficiente muy bajo de transmisión térmica están sujetas sin embargo a la aparición de condensación de agua sobre su superficie exterior, en forma de vaho o de escarcha. En el caso de cielos despejados durante la noche, los intercambios de calor por radiación con el cielo acarrearán una disminución de temperatura que no se compensa suficientemente con las aportaciones de calor que provienen del interior de la vivienda. Cuando la temperatura de la superficie exterior del acristalamiento disminuye por debajo del punto de rocío, el agua condensa sobre dicha superficie, entorpeciendo la visibilidad a través del acristalamiento por la mañana, a veces durante varias horas.

10 Con el fin de resolver este problema, se sabe cómo disponer sobre la cara 1 del acristalamiento (la cara exterior) una capa que tiene la propiedad de baja emisividad, por ejemplo una capa de un óxido transparente eléctricamente conductor (TCO, por sus siglas en inglés) con el fin de reducir los intercambios de radiación con el cielo. El documento de la solicitud de patente WO 2007/115796 recomienda, por ejemplo, emplear un apilamiento que comprende una capa TCO (típicamente, un óxido de estaño dopado con flúor), una capa bloqueadora y, por último, una capa fotocatalítica.

15 El documento de la solicitud de patente FR 2 963 343 describe también un apilamiento que comprende una capa TCO, en particular de ITO (óxido de estaño e indio, por sus siglas en inglés), una capa intermedia de índice de refracción bajo, típicamente de sílice y por último una capa fotocatalítica, estando optimizado el espesor de la capa intermedia con el fin de disminuir lo menos posible el factor solar del acristalamiento.

20 La utilización de ITO impone tratamientos térmicos, típicamente templado, con el fin de reducir al máximo a la vez la resistividad eléctrica y la absorción luminosa del ITO. Se ha puesto de manifiesto para los inventores que, en este tipo de apilamientos, no podían obtenerse los rendimientos óptimos del ITO más que mediante un control bien preciso del estado de oxidación del ITO.

25 La invención tiene por objeto optimizar los rendimientos ópticos y de anti-condensación de acristalamientos provistos de un revestimiento a base de ITO capaz de limitar, e incluso suprimir, la aparición de condensación (vaho o escarcha) sobre la cara externa.

30 A tal efecto, la invención tiene por objeto un acristalamiento que comprende un sustrato de vidrio (1) provisto sobre una de sus caras, destinada a formar la cara 1 de dicho acristalamiento cuando está en la posición de uso, de un apilamiento de capas delgadas que comprende, desde dicho sustrato (1), una capa (2) de un óxido transparente eléctricamente conductor a base de óxido de estaño y de indio de espesor físico e_1 comprendido en un intervalo que va de 50 a 200 nm; una capa de barrera de nitruro de silicio (3) de espesor físico e_2 y luego una capa a base de óxido de silicio (4), siendo dichos espesores e_1 y e_2 expresados en nanómetros tales que $0,11 \leq e_2/e_1 \leq 0,18$.

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

40 Preferiblemente, el acristalamiento según la invención es un acristalamiento múltiple, en particular doble o triple, incluso más, por ejemplo, cuádruple. Estos acristalamientos tienen en efecto un bajo coeficiente de transmisión térmica y son las más afectadas por el fenómeno de condensación. Un acristalamiento doble está constituida generalmente por dos hojas de vidrio enfrentadas entre sí y que tienen entre ellas una lámina de gas, por ejemplo aire, argón, xenón o incluso, kriptón. Generalmente se dispone en la periferia del acristalamiento, entre las láminas de vidrio, un marco espaciador, en forma de perfil metálico, por ejemplo de aluminio, solidarizado con las láminas de vidrio mediante una cola, estando sellada la periferia del acristalamiento con ayuda de una masilla, por ejemplo de silicona, polisulfuros o poliuretano, para evitar cualquier posible entrada de humedad al interior de la lámina de gas. Frecuentemente, para limitar la humedad, se dispone un tamiz molecular en el marco espaciador. Un acristalamiento triple está formada de la misma manera, salvo por el hecho de que el número de hojas de vidrio es de tres.

45 Cuando el acristalamiento según la invención es un acristalamiento triple, al menos otra cara, escogida entre las caras 2 a 5, está revestida preferiblemente de un apilamiento con propiedades de baja emisividad. En particular, puede tratarse de apilamientos de capas delgadas que comprenden al menos una capa de plata, estando dispuesta la capa de plata, o cada una de ellas, entre dos capas dieléctricas. Se entiende por baja emisividad una emisividad

5 generalmente de 0,1 como máximo, en particular 0,05. Preferiblemente, otras dos caras, en particular las caras 2 y 5 o las caras 3 y 5 se revisten de un apilamiento tal. Son posibles asimismo otras configuraciones, pero son menos preferidas: caras 2 y 3, 2 y 4, 3 y 4, 4 y 5, caras 2, 3 y 4, caras 2, 3 y 5, caras 2, 4 y 5, caras 2, 3, 4 y 5. Se pueden disponer otros tipos de apilamiento sobre las caras del acristalamiento, por ejemplo, apilamientos antirreflejo, en la cara 2, 3, 4, 5 o 6.

Cuando el acristalamiento según la invención es un acristalamiento doble, la cara 2 se reviste, ventajosamente, de un apilamiento de propiedades de baja emisividad, en particular del tipo del que se acaba de describir. De manera alternativa, la cara 2 se puede revestir de un apilamiento de control solar (en particular a base de niobio o de nitruro de niobio), lo que sin embargo no se prefiere, ya que tal apilamiento conduce a disminuir el factor solar.

10 El acristalamiento según la invención se puede emplear como cualquier tipo de acristalamiento. se puede integrar en una fachada, un tejado, una galería o porche. Puede disponerse en vertical o inclinada.

Preferiblemente, el sustrato de vidrio es transparente e incoloro (se trata entonces de un vidrio claro o extra-claro). Típicamente, un vidrio claro tiene un contenido ponderal de óxido de hierro del orden de 0,05 a 0,2 %, mientras que un vidrio extra-claro contiene generalmente aproximadamente de 0,005 a 0,03 % de óxido de hierro. El vidrio puede ser coloreado, por ejemplo de azul, verde, gris o color bronce, pero no se prefiere este modo de realización, que penaliza el factor solar. Normalmente el vidrio es mineral, preferiblemente de tipo silico-sódico cálcico, pero asimismo puede ser de vidrio de tipo borosilicato o aluminio-borosilicato. Generalmente, el espesor del sustrato está comprendido en un intervalo que va de 0,5 mm a 19 mm, preferiblemente de 0,7 a 9 mm, en particular de 2 a 8 mm, incluso de 4 a 6 mm. Llegado el caso, es similar para las otras hojas de vidrio de un acristalamiento múltiple.

20 Preferiblemente, el sustrato de vidrio es del tipo denominado flotado, es decir, susceptible de haberse obtenido mediante un procedimiento que consiste en verter el vidrio fundido sobre un baño de estaño fundido (“baño de flotación”). En ese caso, el apilamiento se puede depositar mejor en la cara “estaño” que sobre la cara “atmósfera” del sustrato. Se entiende por caras “atmósfera” y “estaño” las caras del sustrato que han estado en contacto, respectivamente con la atmósfera que reina en el baño de flotación y en contacto con el estaño fundido. La cara “estaño” contiene una pequeña cantidad superficial de estaño que se difunde en la estructura del vidrio.

Al menos una lámina u hoja de vidrio del acristalamiento según la invención se puede templar térmicamente o endurecer, para proporcionarle propiedades de resistencia mecánica mejoradas. Preferiblemente, el sustrato provisto del apilamiento según la invención se somete a un templado térmico. Como se describe más adelante, el templado térmico es útil con el fin de mejorar las propiedades de emisividad de la capa de ITO. Preferiblemente, la resistividad eléctrica del apilamiento tras el templado es de $2,2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ como máximo, en especial de $2,1 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ como máximo e incluso $2,0 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Las propiedades de emisividad y de resistividad eléctrica están estrechamente relacionadas.

30 Para mejorar las propiedades acústicas o de resistencia a la fractura del acristalamiento según la invención, al menos una hoja de vidrio del acristalamiento puede estar laminada sobre otra hoja por medio de una lámina intercalar de un polímero tal como el polivinilbutiral (PVB) o el poliuretano (PU).

La capa a base de ITO está constituida preferentemente por ITO. El porcentaje atómico de Sn está comprendido preferiblemente en un intervalo que va de 5 a 70 %, en particular de 6 a 60 % y, de manera ventajosa, de 8 a 12 %.

40 Estas capas presentan una buena durabilidad climática, necesaria cuando el apilamiento se dispone en la cara 1 del acristalamiento, lo que no es el caso de otras capas de baja emisividad, tales como las capas de plata. Estas últimas deben situarse obligatoriamente sobre una cara interna del acristalamiento múltiple.

Asimismo, el ITO se aprecia en particular por su conductividad eléctrica elevada, lo que permite el empleo de pequeños espesores para obtener un mismo nivel de emisividad, lo que a su vez permite minimizar la pérdida de factor solar. Fácilmente depositadas mediante un procedimiento de pulverización catódica, en particular asistida por campo magnético, denominado “procedimiento magnetrón”, estas capas se distinguen por una rugosidad menor y, en consecuencia, por un menor engrasamiento. Cuando se fabrican, se manipulan o se mantienen los acristalamientos, las capas más rugosas tienen tendencia, en efecto, a capturar diversos residuos, que son especialmente difíciles delimitar.

El espesor físico e_1 de la capa de TCO se ajusta de tal forma que se obtenga la emisividad que se desee y, en consecuencia, los rendimientos anti-condensación buscados. La emisividad de la capa de TCO es preferiblemente inferior o igual a 0,4, en especial 0,3. El espesor físico e_1 de la capa a base de ITO será generalmente de al menos 60 nm, específicamente de 70 nm y a menudo de 180 nm como máximo.

55 Para un rendimiento anti-condensación dado, la emisividad buscada depende de diferentes factores, entre los cuales están la inclinación del acristalamiento y su coeficiente de transmisión térmica U_g . Típicamente, un acristalamiento inclinada y/o con un coeficiente de transmisión térmico bajo necesitará una emisividad más baja y, en consecuencia, un espesor e_1 mayor.

Cuando el acristalamiento se destina a colocarse en posición vertical, la emisividad es preferentemente de cómo máximo 0,4, incluso 0,3. Entonces, el espesor físico e_1 será generalmente de al menos 60 nm, a menudo de 120 nm como máximo.

5 Cuando el acristalamiento se destina a colocarse en posición inclinada, por ejemplo en las aplicaciones en tejados, o cuando el coeficiente de transmisión térmica U_g es inferior o igual a $1 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, incluso $0,6 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, la emisividad es preferiblemente de 0,3 como máximo, incluso 0,2 como mucho o incluso 0,18. Preferiblemente, el espesor físico e_1 será preferiblemente de al menos 60 nm, incluso 70 o 100 nm y 200 nm como máximo.

10 Por "emisividad" se entiende la emisividad normal a 283 K en el sentido definido en la norma EN 12898. Como se demuestra en lo que sigue en este texto, la elección del espesor de la capa de barrera permite, para un espesor dado de ITO, optimizar su resistividad y, en consecuencia, su emisividad.

15 Con el fin de minimizar el factor solar del acristalamiento, el índice de refracción de la capa de óxido transparente eléctricamente conductor está comprendido, preferiblemente, en un intervalo que va de 1,7 a 2,5 y/o el índice de refracción de la capa a base de óxido de silicio está comprendido preferiblemente en un intervalo que va de 1,40 a 1,55, específicamente de 1,40 a 1,50. En todo el texto, los índices de refracción se miden, por ejemplo por elipsometría, para una longitud de onda de 550 nm.

20 La capa a base de óxido de silicio es, ventajosamente, una capa de sílice. Se entiende que la sílice puede estar dopada, o no ser estequiométrica. Como ejemplos, la sílice puede estar dopada con átomos de aluminio o de boro, con el objetivo de facilitar su depósito mediante procedimientos de pulverización catódica. En el caso de deposición química en fase de vapor (CVD por sus siglas en inglés), la sílice puede estar dopada con átomos de boro o de fósforo, que aceleran el depósito. La sílice incluso puede estar dopada con átomos de carbono o de nitrógeno, en cantidades suficientemente bajas como para que el índice de refracción de la capa permanezca en los intervalos mencionados con anterioridad. La capa a base de óxido de silicio presenta la ventaja de proteger la capa de TCO, asegurándole una mejor durabilidad climática así como una mejor resistencia al templado.

25 El espesor físico de la capa a base de óxido de silicio está comprendido preferiblemente en un intervalo que va de 20 a 100 nm, específicamente de 30 nm a 90 nm, incluso de 40 a 80 nm.

30 La capa de barrera de nitruro de silicio, dispuesta entre la capa a base de ITO y la capa a base de óxido de silicio, permite controlar muy precisamente el estado de oxidación del ITO y, en consecuencia, sus propiedades eléctricas y ópticas tras los tratamientos térmicos, específicamente de templado. El nitruro de silicio puede ser estequiométrico en nitrógeno, sub-estequiométrico en nitrógeno o incluso sobre-estequiométrico en nitrógeno. Una elección juiciosa del espesor de la capa de barrera, dependiente del espesor de la capa de ITO, permite optimizar las propiedades de esta última. Preferiblemente, la relación e_2/e_1 es de al menos 0,12 e incluso 0,13 y/o de 0,17 como máximo, específicamente 0,16, incluso 0,15 o 0,14. De manera ventajosa, está comprendida en el intervalo que va de 0,12 a 0,15.

35 Preferiblemente, la capa de barrera de nitruro de silicio se deposita sobre y en contacto con la capa a base de ITO. La capa a base de óxido de silicio, en cuanto a ella, se deposita preferiblemente sobre la capa de barrera de nitruro de silicio y en contacto con ella.

La capa a base de óxido de silicio puede ser la última capa del apilamiento y, en consecuencia, la que está en contacto con la atmósfera. De forma alternativa, al menos otra capa delgada se puede depositar encima de la capa a base de óxido de silicio.

40 De este modo, se puede disponer encima de, preferiblemente sobre la capa a base de óxido de silicio y en contacto con ella, una capa fotocatalítica a base de óxido de titanio, cuyo espesor físico es, de manera ventajosa, de cómo mucho 30 nm, específicamente 20 nm, incluso 10 nm o incluso 8 nm.

45 Las capas muy finas fotocatalíticas, si bien son menos activas desde el punto de vista fotocatalítico, presentan sin embargo buenas propiedades de autolimpieza, antimanchas y antivaho. Incluso para capas de muy poco espesor, el óxido de titanio fotocatalítico presenta, en efecto, la particularidad, cuando se irradia con luz solar, de hacerse extremadamente hidrófilo, con ángulos de contacto al agua inferiores a 5° e incluso 1° , lo que permite que el agua gotee y se deslice más fácilmente, eliminando las manchas depositadas en la superficie de la capa. Además, las capas más gruesas presentan una reflexión luminosa más alta, lo que tiene por efecto disminuir el factor solar.

50 La capa fotocatalítica es preferentemente una capa de óxido de titanio, en particular cuyo índice de refracción está comprendido en un intervalo que va de 2,0 a 2,5. Preferiblemente, el óxido de titanio está cristalizado al menos parcialmente en la variedad anatasa, que es la fase más activa desde el punto de vista de la fotocatalisis. También se han revelado como muy activas mezclas de fase rutilo y anatasa. Eventualmente, el dióxido de titanio puede estar dopado con un ion metálico, por ejemplo, con un ion de un metal de transición, o con átomos de nitrógeno, de carbono, de flúor.... Asimismo, el dióxido de titanio puede ser sub-estequiométrico o sobre-estequiométrico.

55 En este modo de realización, toda la superficie de la capa fotocatalítica, específicamente a base de óxido de titanio, está en contacto, preferiblemente, con el exterior, de forma que se pueda aplicar plenamente su función

autolimpiante. Sin embargo, puede ser interesante revestir la capa fotocatalítica, específicamente de dióxido de titanio, con una fina capa hidrófila, en particular a base de sílice, con el fin de mejorar en el tiempo la persistencia de la hidrofilia.

5 Con el fin de optimizar el factor solar del acristalamiento según la invención, los espesores ópticos a 550 nm de la capa fotocatalítica (e_3) y de la capa a base de óxido de silicio (e_4), expresados en nanómetros, son preferiblemente tales que se cumple $100 \cdot e^{-0,025e_3} \leq e_4 \leq 135 \cdot e^{-0,018e_3}$, siendo el espesor óptico e_3 como máximo de 50 nm y estando comprendido el índice de refracción (siempre a 550 nm) de la capa a base de óxido de silicio en el intervalo que va de 1,40 a 1,55.

10 Asimismo, se puede disponer, entre el sustrato y la capa de un óxido transparente eléctricamente conductor, una capa o un apilamiento de capas, de neutralización. En el caso de una única capa, su índice de refracción está comprendido preferiblemente entre el índice de refracción del sustrato y el índice de refracción de dicha capa de un óxido transparente eléctricamente conductor. Tales capas o apilamientos de capas permiten influir sobre el aspecto del acristalamiento en reflexión, en particular sobre su color bajo reflexión. Se prefieren colores azulados, caracterizados por coordenadas colorimétricas b^* negativas. Como ejemplos no limitadores, es posible utilizar una
15 capa de óxido mixto de silicio y de estaño (SiSnO_x), de oxicarbono u oxinitruro de silicio, de óxido de aluminio, de óxido mixto de titanio y de silicio. También se puede utilizar un apilamiento de capas que comprende dos capas de índice alto y bajo, por ejemplo un apilamiento $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$, $\text{SiN}_x/\text{SiO}_x$ o ITO/SiO_x . El espesor físico de esta capa o de estas capas está comprendido preferiblemente en un intervalo que va de 5 a 70 nm, en particular de 15 a 30 nm. Las capas o apilamientos de neutralización preferidos son una capa de neutralización de oxinitruro de silicio o un
20 apilamiento $\text{SiN}_x/\text{SiO}_x$.

Es preferible disponer entre el sustrato y la capa o apilamiento de neutralización una capa de adhesión. Esta capa que, de forma ventajosa, presenta un índice de refracción cercano al del sustrato de vidrio, permite mejorar la resistencia al templado favoreciendo la colocación de la capa de neutralización. La capa de adhesión es de sílice, preferiblemente. Su espesor físico está comprendido preferiblemente en un intervalo que va de 20 a 200 nm,
25 específicamente de 30 a 150 nm.

Los diferentes modos de realización preferidos descritos previamente pueden, por supuesto, combinarse entre ellos. Todas las combinaciones posibles no se describen de forma explícita en el presente texto para no sobrecargarlo inútilmente. Algunos ejemplos de apilamientos especialmente preferidos se dan a continuación:

1. Vidrio / (SiO_x) / SiO_xN_y / ITO / SiN_x / SiO_x / (TiO_x)
- 30 2. Vidrio / SiO_x / SiN_x / SiO_x / ITO / SiN_x / SiO_x / (TiO_x)
3. Vidrio / SiN_x / SiO_x / ITO / SiN_x / SiO_x / (TiO_x)

En estos apilamientos, el espesor físico de la capa (opcional) de TiO_x es, de manera ventajosa, de 15 nm como máximo, incluso 10 nm. El espesor físico e_1 de la capa de TCO se escoge de manera independiente, en función de la emisividad deseada, como se explica más adelante en la presente descripción. El espesor físico e_2 de la capa de barrera de nitruro de silicio depende también del espesor e_1 con el fin de optimizar las propiedades ópticas, de resistividad y de emisividad del ITO.
35

Los apilamientos 1 a 3 se obtienen preferiblemente mediante pulverización catódica por magnetrón. Los ejemplos 1 y 2 contienen sobre el vidrio una capa de adhesión de sílice (opcional para el ejemplo 1), luego una capa de neutralización de oxinitruro de silicio o un apilamiento de neutralización constituido por una capa de nitruro de silicio coronada con una capa de óxido de silicio, la capa de TCO (de ITO, o a base de ITO), una capa de barrera de nitruro de silicio, una capa de óxido de silicio y, finalmente, la capa fotocatalítica de óxido de titanio (opcional). El ejemplo 3 corresponde al ejemplo 2, pero sin la capa de adhesión de sílice. Las fórmulas dadas no anticipan ni afirman nada acerca de la estequiometría real de las capas, ni de un eventual dopado. En particular, el nitruro de silicio y/o el óxido de silicio pueden estar dopados, por ejemplo con aluminio. Los óxidos y los nitruros pueden no ser estequiométricos (no obstante, pueden serlo), de ahí la utilización en las fórmulas del índice "x", que, por supuesto, no es necesariamente el mismo para todas las capas.
40
45

El acristalamiento según la invención se obtiene preferiblemente mediante un procedimiento de varias etapas. Las capas del apilamiento se depositan sobre el sustrato de vidrio, que se presenta entonces generalmente en forma de una gran lámina de vidrio de $3,2 \times 6 \text{ m}^2$, o directamente sobre la cinta de vidrio durante o justo después del proceso de flotado; luego el sustrato se corta en las dimensiones finales del acristalamiento. Tras el tallado de los bordes, se fabrica a continuación el acristalamiento múltiple asociando el sustrato a otras hojas de vidrio, provistas ellas mismas eventualmente previamente de revestimientos funcionales, por ejemplo del tipo de emisividad baja.
50

Las diferentes capas del apilamiento pueden depositarse sobre el sustrato de vidrio mediante cualquier tipo de procedimiento de depósito de capa delgada. Puede tratarse, por ejemplo, de procedimientos de tipo sol-gel, pirolisis (líquida o sólida), deposición química en fase de vapor (CVD por sus siglas en inglés), en particular asistida mediante plasma (APCVD, por sus siglas en inglés), eventualmente bajo presión atmosférica (APPECVD, por sus siglas en inglés) y evaporación.
55

Preferiblemente, las capas del apilamiento se obtienen mediante pulverización catódica, en especial asistida por un campo magnético (procedimiento denominado “por magnetrón”). En este procedimiento, se crea un plasma bajo un alto vacío en las cercanías de un blanco que comprende los elementos a depositar. Las especies activas del plasma, bombardeando el blanco, arrancan dichos elementos que se depositan sobre el sustrato formando la capa delgada deseada. Se dice que este procedimiento es “reactivo” cuando la capa está constituida por un material que resulta de una reacción química entre los elementos arrancados del blanco y el gas contenido en el plasma. La mayor ventaja de este procedimiento reside en la posibilidad de depositar sobre una misma línea un apilamiento muy complejo de capas haciendo pasar el sustrato sucesivamente sobre diferentes blancos y esto generalmente en un único y mismo dispositivo.

10 Sin embargo, el procedimiento mediante magnetrón presenta un inconveniente cuando el sustrato no se calienta durante la deposición: las capas de ITO (y, eventualmente, de óxido de titanio) así obtenidas están cristalizadas débilmente de manera que sus propiedades respectivas de emisividad y de actividad fotocatalítica no están optimizadas. Resulta entonces necesario un tratamiento térmico.

15 Este tratamiento térmico, destinado a mejorar la cristalización de la capa de un óxido transparente eléctricamente conductor a base de óxido de estaño y de indio (y, opcionalmente, de la capa fotocatalítica) se escoge, preferiblemente, entre los tratamientos de templado, recocido y recocido rápido. La mejora de la cristalización se puede cuantificar mediante un aumento de la tasa de cristalización (proporción másica o volúmica de materia cristalizada) y/o del tamaño de los granos cristalinos (o el tamaño de los dominios coherentes de difracción medidos por métodos de difracción de rayos X o de espectroscopía Raman). Esta mejora de la cristalización se puede verificar también de forma indirecta, por la mejora de las propiedades de la capa. En el caso de una capa de tipo TCO, la emisividad disminuye, preferiblemente al menos un 5 % en valor relativo, incluso al menos 10 % o 15 %, así como su absorción luminosa y energética. En el caso de capas de dióxido de titanio, la mejora de la cristalización se traduce en un aumento de la actividad fotocatalítica. Generalmente, la actividad se evalúa siguiendo la degradación de contaminantes modelo, tales como el ácido esteárico o el azul de metileno.

25 Generalmente, el tratamiento de templado o de recocido se lleva a cabo en un horno, respectivamente de templado o de recocido. Todo el sustrato completo se lleva a una temperatura elevada, de al menos 300 °C en el caso del recocido y de al menos 500 °C e incluso 600 °C en el caso de un templado.

30 El recocido rápido se lleva a cabo preferiblemente con ayuda de una llama, de una antorcha de plasma o de radiación láser. En este tipo de procedimiento, se crea un movimiento relativo entre el sustrato y el dispositivo (llama, láser, antorcha de plasma). Generalmente, el dispositivo está fijo y el sustrato revestido pasa por delante del dispositivo, de forma que se trate su superficie. Estos procedimientos permiten aportar una gran densidad de energía al revestimiento que se va a tratar en un período de tiempo muy corto, limitando de esta manera la difusión del calor hacia el sustrato y, por tanto, el calentamiento de dicho sustrato. La temperatura del sustrato es generalmente como máximo de 100 °C, incluso 50 °C e incluso 30 °C durante el tratamiento. Cada punto de la capa delgada se somete al tratamiento de recocido rápido durante un tiempo generalmente inferior o igual a 1 segundo, incluso 0,5 segundos.

35 Preferiblemente, el tratamiento térmico de recocido rápido se lleva a cabo con ayuda de radiación láser que emite en el infrarrojo o en el visible. Preferiblemente, la longitud de onda de la radiación está comprendida en un intervalo que va de 530 a 1200 nm, o de 600 a 1000 nm, específicamente de 700 a 1000 nm, incluso de 800 a 1000 nm. Se utilizan preferiblemente diodos láser, que emiten por ejemplo a una longitud de onda del orden de 808 nm, 880 nm, 915 o incluso 940 nm o 980 nm. Se pueden obtener potencias muy fuertes, en forma de sistemas de diodos, que permiten alcanzar potencias superficiales en el revestimiento a tratar superiores a 20 kW/cm², incluso a 30 kW/cm².

45 Preferiblemente, la radiación láser sale de al menos un haz láser que forma una línea (denominada “línea láser” en lo que sigue de este texto) que irradia simultáneamente toda la anchura del sustrato o parte della. Se prefiere este modo ya que evita la utilización de sistemas de desplazamiento costosos, que generalmente ocupan mucho sitio y tienen un mantenimiento delicado. Específicamente, el haz láser en línea se puede obtener con ayuda de sistemas de diodos láser de fuerte potencia asociados a una óptica de focalización. Preferiblemente, el espesor de la línea está comprendido entre 0,01 y 1 mm. Típicamente, la longitud de la línea está comprendida entre 5 mm y 1 m. Específicamente, el perfil de la línea puede ser una curva de Gauss o una almendra. La línea láser que irradia simultáneamente toda la anchura del sustrato o parte della puede estar compuesta de una sola línea (que irradia entonces toda la anchura del sustrato), o de varias líneas, eventualmente disjuntas. Cuando se utilizan varias líneas, es preferible que estén dispuestas de forma que se trate toda la superficie del apilamiento. La línea, o cada una de ellas, está dispuesta preferiblemente de forma perpendicular a la dirección de avance del sustrato o dispuesta de manera oblicua. Las diferentes líneas pueden tratar el sustrato de forma simultánea, o de forma desplazada en el tiempo. Lo importante es que toda la superficie a tratar lo sea. Así, el sustrato se puede desplazar, en especial trasladándose respecto de la línea láser fija, generalmente por debajo, pero eventualmente por encima de la línea láser. Este modo de realización es particularmente apreciable para un tratamiento en continuo. De forma alternativa, el sustrato puede estar fijo y el láser puede ser móvil. Preferiblemente, la diferencia entre las velocidades relativas del sustrato y del láser es superior o igual a 1 metro por minuto, incluso 4, e incluso 6, 8, 10 o 15 metros por minuto y ello con el fin de asegurar una velocidad alta de tratamiento. Cuando el sustrato se desplaza, en especial por traslación, se puede poner en movimiento con ayuda de cualquier medio mecánico de transporte, por ejemplo con

ayuda de bandas, de rodillos o de bandejas de traslación. El sistema de transporte permite controlar y regular la velocidad del desplazamiento. Asimismo, el láser se puede mover de forma que se ajuste su distancia al sustrato, lo que puede ser útil en particular cuando el sustrato es abombado, pero no solamente en ese caso. En efecto, es preferible que el haz láser se focalice sobre el revestimiento a tratar de tal forma que este último se sitúe a una distancia inferior o igual a 1 mm del plano focal. Si el sistema de desplazamiento del sustrato o del láser no es suficientemente preciso en cuanto a la distancia entre el sustrato y el plano focal, conviene preferiblemente poder ajustar la distancia entre el láser y el sustrato. Este ajuste puede ser automático, regulado específicamente gracias a la medida de la distancia antes del tratamiento.

El dispositivo de radiación láser se puede integrar en una línea de depósito de capas, por ejemplo una línea de depósito por pulverización catódica asistida por campo magnético (procedimiento magnetrón) o una línea de deposición química en fase de vapor (CVD), específicamente asistida mediante plasma (PECVD), bajo vacío o bajo presión atmosférica (APPECVD).

La invención tiene también por objeto el uso del acristalamiento según la invención para disminuir la aparición de condensación de agua (en especial, vaho o escarcha) sobre la superficie de dicho acristalamiento.

La figura 1 ilustra de manera esquemática un corte de una parte del acristalamiento según la invención. Solo se representan el apilamiento dispuesto sobre la cara 1 del acristalamiento y una parte del sustrato de vidrio.

Se representan, depositadas sobre el sustrato 1 (típicamente de vidrio), la capa 2 de un óxido transparente eléctricamente conductor (típicamente de ITO), la capa de barrera 3 a base de nitruro de silicio y la capa a base de óxido de silicio 4 (típicamente de SiO_x). Las capas opcionales son la capa fotocatalítica 5 (típicamente de TiO_x), la capa o apilamiento de neutralización 6 (típicamente un apilamiento $\text{SiN}_x / \text{SiO}_x$) y la capa de adhesión 7 (por ejemplo de SiO_x).

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

EJEMPLO 1

Se depositan mediante pulverización catódica por el procedimiento magnetrón sobre un sustrato de vidrio transparente de 4 mm de espesor apilamientos constituidos, partiendo del sustrato, por una apilamiento de neutralización constituido por una capa de nitruro de silicio de aproximadamente 20 nm de espesor, luego una capa de sílice de aproximadamente 20 a 30 nm de espesor, luego una capa de ITO, una capa de barrera de nitruro de silicio, una capa de óxido de silicio de aproximadamente 50 a 60 nm de espesor y por último una capa fotocatalítica de dióxido de titanio de aproximadamente 7 a 10 nm de espesor. Todos los espesores indicados son espesores físicos.

Las capas de óxido de silicio y de nitruro de silicio se depositan con ayuda de blancos de silicio dopado con aluminio (2 a 8 % en átomos).

El espesor e_1 de la capa de ITO es de 120 nm.

El espesor e_2 de la capa de barrera de nitruro de silicio varía según los ensayos de 12 a 24 nm.

Las hojas de vidrio así obtenidas se templan a continuación térmicamente de la forma conocida, calentando el vidrio a aproximadamente 700 °C durante algunos minutos antes de enfriarlo rápidamente con la ayuda de boquillas de inyección de aire.

La tabla 1 que va a continuación recapitula, para los diferentes ensayos:

- la relación e_2/e_1 ;
- la resistencia de lámina del apilamiento (o resistencia por cuadrado), denotada por R_c y expresada en ohmios, antes y después del templado, medida de la forma conocida con ayuda de un dispositivo de medida sin contacto comercializado por la empresa Nagy Messysteme GmbH;
- la resistividad eléctrica del apilamiento, denotada por ρ y expresada en ohmios.cm, antes y después del templado, calculada a partir de la medida de la resistencia de lámina y del espesor e_1 (determinado por microscopía electrónica de barrido);
- la absorción luminosa del sustrato revestido con su apilamiento, medida a partir de los espectros ópticos en transmisión y en reflexión, denotada por A.

Tabla 1

		C1	1	2	C2
e_2 (mm)		12	15	16	24
e_2/e_1		0,10	0,125	0,133	0,20
R_c (Ω)	Antes	110	120	110	110
	Después	29,4	15,0	15,2	19,1
ρ (10^{-4} Ω .cm)	Antes	13,0	14,4	13,0	13,0
	Después	3,5	1,8	1,8	2,3
A (%)	Antes	20	22	20	20
	Después	1,9	4,0	4,2	6,3

EJEMPLO 2

5 En esta segunda serie de ejemplo, el espesor físico e_1 de la capa de ITO es de 75 nm. El espesor e_2 varía de 9 a 24 nm, según los ensayos.

La tabla 2 agrupa a continuación los resultados obtenidos.

Tabla 2

		3	C3	C4
e_2 (mm)		9	16	24
e_2/e_1		0,12	0,21	0,31
R_c (Ω)	Antes	250	250	250
	Después	26,0	30,6	39,3
ρ (10^{-4} Ω .cm)	Antes	19	19	19
	Después	1,95	2,33	2,93
A (%)	Antes	15	15	15
	Después	3,2	4,4	5,2

10 Los ejemplos C1 a C4 son ejemplos de comparación, que no respetan la condición sobre la relación e_2/e_1 . Los ejemplos 1 a 3 ilustran las ventajas de la invención y, particularmente, la importancia de la elección de la relación e_2/e_1 . Esta relación no influye sobre las propiedades ópticas y de resistividad (y, por tanto, de emisividad) del apilamiento tras su deposición. Por el contrario, estas propiedades medidas tras el tratamiento térmico (en este caso de templado) se ven ampliamente influenciadas por la elección de esta relación. Cuando esta última está comprendida en el intervalo según la invención, la resistividad (y, en consecuencia) la emisividad del apilamiento es óptima tras el templado, alcanzando un valor de $1,9 \cdot 10^{-4}$ Ω .cm o menos. Por el contrario, la elección de espesores de capa de barrera demasiado altos o demasiado bajos ha demostrado degradar las propiedades de resistividad y de emisividad del acristalamiento y, por lo tanto, sus propiedades de anti-condensación. Espesores e_2 demasiado bajos implican un fuerte aumento de la resistividad, mientras que espesores demasiado elevados se acompañan a la vez de una resistividad elevada y de una alta absorción luminosa.

20 Los acristalamientos según la invención permiten reducir mucho la aparición de condensación de agua, tal como vaho o escarcha.

REIVINDICACIONES

1. Un acristalamiento que comprende un sustrato de vidrio (1) provisto sobre una de sus caras, destinada a formar la cara 1 de dicho acristalamiento en la posición de uso, de un apilamiento de capas delgadas que comprenden, desde dicho sustrato (1), una capa (2) de un óxido transparente eléctricamente conductor a base de óxido de estaño y de indio de espesor físico e_1 comprendido en un intervalo que va de 50 a 200 nm, una capa de barrera de nitruro de silicio (3) de espesor físico e_2 , y luego una capa a base de óxido de silicio (4), siendo dichos espesores e_1 y e_2 expresados en nanómetros tales que $0,11 \leq e_2/e_1 \leq 0,18$.
2. Acristalamiento según la reivindicación 1, que es un acristalamiento múltiple, en particular doble o triple.
3. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, tal que el sustrato de vidrio (1) se temple térmicamente.
4. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, tal que la emisividad de la capa (2) de un óxido transparente eléctricamente conductor es inferior o igual a 0,4, específicamente 0,3.
5. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, tal que la relación e_2/e_1 está comprendida en un intervalo que va de 0,12 a 0,15.
6. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, tal que el espesor físico de la capa a base de óxido de silicio (4) está comprendida en un intervalo que va de 20 a 100 nm, específicamente de 30 nm a 90 nm.
7. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, tal que se dispone encima de la capa a base de óxido de silicio (4) una capa fotocatalítica 5 a base de óxido de titanio, cuyo espesor físico es de 30 nm como máximo, específicamente 20 nm.
8. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual se dispone, entre el sustrato (1) y la capa (2) de un óxido transparente eléctricamente conductor, una capa o un apilamiento de capas de neutralización (6).
9. Acristalamiento según la reivindicación precedente, en la cual se dispone entre el sustrato (1) y la capa o apilamiento de neutralización (6) una capa de adhesión (7).
10. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, tal que el apilamiento colocado en la cara 1 se escoge entre los apilamientos siguientes:
- Vidrio / SiO_x / SiO_xN_y / ITO / SiN_x / SiO_x / TiO_x
 - Vidrio / SiO_x / SiN_x / SiO_x / ITO / SiN_x / SiO_x / TiO_x
 - Vidrio / SiN_x / SiO_x / ITO / SiN_x / SiO_x / TiO_x
11. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, que es un acristalamiento triple en la cual al menos otra cara, escogida entre las caras 2 a 5 está revestida de un apilamiento de propiedades de baja emisividad, específicamente las caras 2 y 5.
12. Procedimiento de obtención de un acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, en la cual las capas se depositan mediante pulverización catódica y luego sufren un tratamiento térmico destinado a mejorar la cristalización de la capa (2) del óxido transparente eléctricamente conductor, siendo escogido dicho tratamiento térmico entre los tratamientos de templado, de recocido o de recocido rápido.
13. Procedimiento según la reivindicación precedente, tal que el recocido rápido se realiza con ayuda de una llama, de una antorcha de plasma o de radiación láser.
14. Uso del acristalamiento según una de las reivindicaciones de acristalamientos precedentes para reducir la aparición de condensación de agua sobre la superficie de dicho acristalamiento.

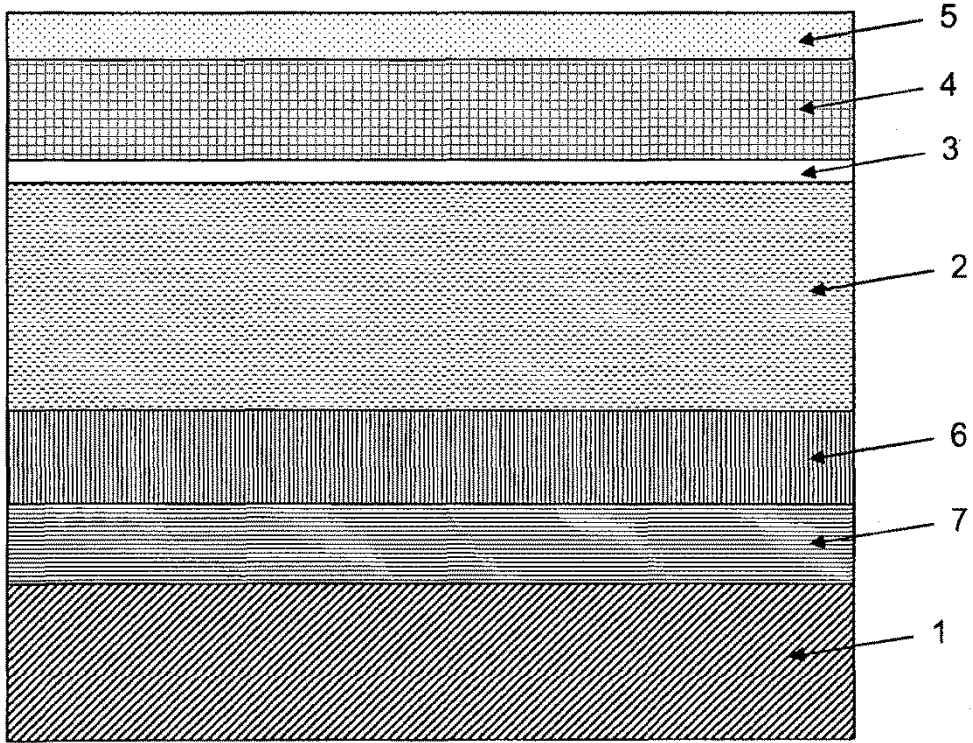


Fig. 1