

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 196**

51 Int. Cl.:

B05D 5/06 (2006.01)

B05D 3/02 (2006.01)

C03C 1/00 (2006.01)

C03C 17/34 (2006.01)

G02B 1/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.04.2012 PCT/FR2012/050965**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.11.2012 WO12150410**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2012 E 12725077 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 2705391**

54 Título: **Substrato transparente revestido de un apilamiento de capas minerales que incluye un revestimiento poroso**

30 Prioridad:

05.05.2011 FR 1153856

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

24.02.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GUILLEMOT, FRANÇOIS

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 603 196 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

Substrato transparente revestido de un apilamiento de capas minerales que incluye un revestimiento poroso

La presente invención se refiere a un substrato transparente revestido de un apilamiento de capas funcionales.

5 Estas funciones pueden ser de carácter óptico, tales como reflexión, coloración en reflexión, antirreflejos, o térmico tales como antisolar (reflexión de la radiación solar), bajo emisivo (reflexión de la radiación térmica del interior de edificios). Se puede tratar, en particular, de un apilamiento de capas de relativamente bajo índice de refracción alternadas con capas de relativamente alto índice de refracción.

10 Un apilamiento sobre vidrio de capas cuarto de onda que poseen alternativamente un índice de refracción bajo o alto permite conferir al vidrio una elevada reflectividad. En la práctica, si el número de capas apiladas es elevado, la reflectividad del revestimiento es de 100% sobre una gama de longitudes de onda. Esta gama de longitudes de onda es tanto más amplia cuanto más elevado es el contraste de índices de refracción entre las capas. Este tipo de apilamientos se designa generalmente bajo el nombre de espejos de Bragg (DBR para Distributed Bragg Reflector en inglés).

15 Una propiedad interesante de estos apilamientos reflectantes es que si el contraste de índices de refracción entre las capas es bajo, el dominio de longitudes de onda reflejadas puede hacerse más estrecho que la gama de visible: en ese caso, el substrato aparece coloreado sin que ningún de los materiales que componen el apilamiento lo sea.

Este tipo de apilamientos reflectantes se utiliza en el ámbito de la óptica más avanzada para realizar filtros o cavidades que resonantes.

20 Se podría pensar en depositar las capas por vía física (PVD para Physical Vapor Deposition en inglés) o por vía líquida que utiliza el proceso sol-gel.

Sin embargo, las deposiciones magnetron (es decir, por pulverización catódica asistida por magnetron) de capas de sílice o equivalente son costosos y largos a causa del carácter aislante eléctrico del sílice. Las capas así obtenidas tienen un índice de refracción no inferior a 1,3 aproximadamente.

25 Por otra parte, las deposiciones de multicapas por vía sol-gel son complejas de realizar a causa de las altas tensiones mecánicas residuales en tensión en las capas densas. Estas altas tensiones mecánicas residuales implican la existencia de un espesor de capa crítico, más allá del cual ésta fisura. Por ejemplo, este espesor vale alrededor de 400 nm para una capa sol-gel de sílice densificada a 450°C. Para solucionar este problema, se emplean entonces algunos recocidos extremadamente cortos de alta temperatura (RTA para Rapid Thermal Annealing en inglés). Se recalienta cada capa justo después de su deposición durante algunos segundos a lo sumo a una temperatura tan elevada como 900°C aproximadamente. Se somete, por supuesto, cada capa, además de su tratamiento térmico propio, al de la o de las capas que lo cubren eventualmente, de modo que la duración acumulada de tratamiento térmico a la cual se somete la capa más próxima al substrato puede alcanzar algunos minutos, cuatro minutos por ejemplo, incluyendo esta duración fases de enfriamiento. Estas etapas repetidas de recocido son tediosas y difícilmente industrializables.

35 Por lo tanto, los inventores pretendieron realizar sobre un substrato transparente de vidrio o equivalente, un apilamiento de capas que puede variar en amplias gamas de espesores y de índices de refracción.

40 Este objetivo pudo ser alcanzado por la invención, que en consecuencia tiene por objeto un substrato transparente revestido de un apilamiento de capas que incluyen una o varias capa(s) esencialmente mineral(es) que presentan una fracción volumétrica no nula de a lo sumo 74% de poros de 30 a 100 nm, y un espesor mínimo de al menos de la dimensión de los más grandes poros que contiene y, cuando proceda, una o varias capa(s) esencialmente minerales(s) densa(s) de espesor(es) igual(es) a lo sumo de 400 nm, a condición de que dos de tales capas densas no estén próximas, y que al menos una capa porosa esté recubierta al menos de otra capa.

En el sentido de la invención, el término apilamiento implica la presencia de al menos dos capas. Por lo tanto, si una única capa porosa está presente, al menos una capa densa debe serlo también.

45 Se designa por capa densa una capa esencialmente libre de porosidad.

Se adapta fácilmente la porosidad de las capas porosas de manera a obtener índices de refracción inferiores a los de su material denso, valores tan bajos como 1,1 en el caso del sílice, por ejemplo. En esta solicitud, los índices de refracción se dan a una longitud de onda de 600 nm.

50 El espesor de las capas densas eventualmente presentes es necesariamente a lo sumo igual a 400 nm, de manera a evitar las fisuras procedentes de los esfuerzos en tensión en las capas más gruesas, tal como se menciona anteriormente.

Además, de acuerdo con la invención, tales dos capas densas necesariamente están separadas por una capa porosa, de tal modo a adaptar de manera óptima los esfuerzos en tensión en el conjunto del apilamiento.

Por otra parte, el espesor de cada capa densa no tiene límite inferior, y puede ser tan pequeño como 2 nm.

Los inventores elaboraron un procedimiento de preparación del substrato provisto de su apilamiento, que se verá con más detalle a continuación, y en el cual los esfuerzos en tensión sometidos en el conjunto del apilamiento durante las distintas variaciones de temperatura, se compensan con la o las capas porosas de tal manera que se excluye la formación de fisuras. Los esfuerzos residuales en las capas porosas son bajas, de tal modo que sea posible depositar capas cuyo espesor alcanza 1, o incluso 2 μm sin observar fisura.

Según la invención, al menos se cubre una capa porosa de al menos otra capa. Esta configuración es a la vez favorable para la obtención de las funcionalidades ópticas buscadas, e irrealizable por los procedimientos conocidos. En particular, no se podría en general depositar sobre una capa de porosidad abierta ya formada otra capa por vía líquida sol-gel, ya que se absorbe el precursor líquido de esta última al menos en parte en la porosidad de la capa subyacente.

En cada capa porosa, los poros pueden ser de dimensiones diferentes, aunque no sea lo preferido. Se debe tener en cuenta, no obstante, que la fracción volumétrica máxima de 74% es el valor máximo teórico aplicado a un apilamiento de esferas de dimensión idéntica, cualquiera que sea.

Preferentemente, las capa(s) porosa(s) y densa(s) están constituidas por materiales idénticos o diferentes elegidos entre SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , SiOC solos o en mezcla de varios de ellos.

Para las propiedades ópticas y/o térmicas, de reflexión, o antirreflejos, u otros que se pretende obtener, se conoce emplear espesores de capas de un cuarto o la mitad de las longitudes de onda en cuestión. Por una parte las longitudes de onda del visible están comprendidas entre 380 y 780 nm aproximadamente, por otra parte se admite que la mayor parte de la radiación solar corresponde a las longitudes de onda de 400 a 900 nm aproximadamente. A tal efecto, el espesor de cada capa porosa y de cada capa densa es preferentemente al menos igual a 50 nm, y preferentemente a lo sumo igual a 500 nm. Más concretamente, el espesor de las capas cuarto de onda está comprendido ventajosamente entre 70 y 250 nm, y el de las capas media onda entre 170 y 480 nm.

Preferentemente, los poros de al menos una capa porosa son esencialmente todos de dimensiones idénticas; esta característica es favorecida por la estructuración de esta capa por un látex durante un procedimiento por vía líquida de tipo sol-gel.

Ventajosamente, el apilamiento comprende una o varias capas de índice(s) de refracción relativamente elevado(s), alternadas con una o varias capas de índice(s) de refracción relativamente baja(s). Esta característica significa aquí simplemente que en un grupo cualquiera de tres de estas capas próximas, las dos variaciones de índices de refracción entre dos capas consecutivas son necesariamente de sentidos contrarios (una creciente y la siguiente decreciente, o al revés). Esta alternancia de capas de relativamente alto y respectivamente bajo índice de refracción, puede incluir un elevado número de parejas de capas de alto índice – capa de bajo índice, por ejemplo veinticinco. En un apilamiento reflejante por ejemplo, cuanto más elevado es este número, más próxima a 1 (100%) es la reflectividad del apilamiento hasta alcanzar prácticamente este valor.

Además, en esta realización, todas las capas de índices de refracción relativamente elevados por una parte, y bajos por otra parte, preferentemente están constituidas por el mismo material y tienen la misma porosidad, es decir, son del mismo índice de refracción.

Convenientemente la porosidad de las capas se utiliza para reducir el índice de refracción con respecto al del material denso, y las capas porosas pueden naturalmente constituir capas de índices de refracción relativamente bajos; no se excluye, sin embargo, que constituyen capas de índices de refracción relativamente elevados. A la inversa, no se excluye que una capa densa constituye una capa de índice de refracción relativamente bajo. Por ejemplo una capa de TiO_2 porosa puede tener un índice de refracción superior al de una capa de sílice densa. A este respecto, se recuerda que el apilamiento del substrato de la invención incluye al menos una única capa porosa y una capa densa, o dos capas porosas. Puede sólo incluir todo capas porosas, o a la vez capas porosa(s) y densa(s).

La invención tiene también por objeto un procedimiento de preparación de un substrato transparente tal como describe más arriba, que se distingue por el hecho de que incluye:

a) la deposición sucesiva alternada de primeras películas líquidas que contienen un látex de estructuración, precursores de primeras capas esencialmente minerales porosas por una parte y de segundas películas líquidas que contienen un látex de estructuración, precursores de segundas capas esencialmente minerales porosas, o que no contienen un látex de estructuración y precursores de segundas capas esencialmente minerales densas por otra parte, y

b) un tratamiento térmico al menos a 400°C de densificación simultánea de todas las capas, eliminación del látex y estructuración de las capas porosas.

El látex es preferentemente acrílico o estirénico, estabilizado en agua por un tensioactivo, en particular, aniónico.

De manera extremadamente ventajosa, este procedimiento permite depositar una multiplicidad de capas por vía líquida, por ejemplo al menos diez pares de capas de sílice porosa/sílice densa, luego no efectuar más que un único recocido para todas estas capas. No existe ninguna interpenetración de las capas próximas, solo estando la porosidad formada por el recocido. Se elimina el látex. Ninguna fisura aparece.

- 5 Otro objeto de la invención consiste en la aplicación de un substrato transparente tal como se describe anteriormente para la reflexión de una radiación luminosa y/o solar.

La invención ahora es ilustrada por el ejemplo de realización siguiente.

Ejemplo

a. - Preparación de las capas porosas

- 10 Sol de sílice

En un matraz esférico se introducen 14,2 mL ($n_{Si} = 6,4 \cdot 10^{-2}$ mol) de tetraetoxisilano (TEOS), 11,2 mL de etanol ($3n_{Si}$ mol de etanol) y 4,62 mL de una solución de ácido clorhídrico en agua desionizada cuyo pH vale 2,5 ($4n_{Si}$ mol de agua). La mezcla se lleva a 60°C durante 60 min bajo agitación.

- 15 El objetivo consiste entonces en preparar una solución que contiene el precursor de sílice de 2,90 mol/L en el agua, como eliminando tanto etanol que sea posible. Para obtener la concentración deseada, el volumen final de solución debe ser de 22 mL. Después de la primera etapa, el sol contiene $7n_{Si}$ mol de etanol (etanol inicial, más etanol liberado por la hidrólisis) lo que corresponde a un volumen de 26 mL (la densidad del etanol vale 0,79).

- 20 Al sol procedente de la primera etapa se añaden 20 mL de solución de ácido clorhídrico cuyo pH vale 2,5. La mezcla es llevada al vacío y calentada ligeramente en un evaporador rotativo con el fin de retirar el etanol. Después de esta etapa, el volumen de solución se ajusta a 22 mL con la solución de ácido clorhídrico cuyo pH vale 2,5, y el sol de sílice está listo.

Mezcla precursor de sílice y porógeno

- 25 En la práctica, el orden de mezcla de los compuestos es determinado de manera a desestabilizar lo menos posible el látex. Para eso, el látex y el diluyente se mezclan en primera instancia, luego se añade el sol de sílice. Esto permite garantizar que la concentración en precursor inorgánico "visto" por el látex sea siempre inferior a la concentración final. Esta precaución es sobre todo necesaria si hay presencia de etanol. En efecto, no se observó desestabilización del látex en la mezcla látex + sol después de la eliminación del etanol. En general, las mezclas se preparan luego se depositan en las horas siguientes.

Para realizar la capa porosa del ejemplo:

- 30 m_{sol} (g) 1,88

$M_{látex}$ (g) 1,75

$m_{diluyente}$ (g) 6,37

Látex: partículas de PMMA de diámetro 50 nm, y de tasa de sólido 20,2%, estabilizadas en dispersión en el agua por un tensioactivo aniónico tal como el dodecilsulfato de sodio (SDS), un derivado de éste o equivalente.

- 35 Sol: el sol descrito más arriba (Sol de sílice), tasa de sólido 17,4%

Diluyente: una solución de ácido clorhídrico cuyo pH vale 2,5

Deposición

- 40 Las capas porosas se depositan por el método spin-coating sobre vidrio. Las capas se depositan por spin-coating a 2000 rpm durante 60 s, después de que la mezcla se deposita con la pipeta de Pasteur sobre toda la superficie del substrato. Esta etapa previa a la rotación se debe realizar con precaución con el fin de evitar la formación de burbujas. Estas burbujas, que se forman muy fácilmente debido a la gran cantidad de tensioactivo, son en general fuente de defectos durante la deposición.

Una capa siguiente se puede depositar exactamente después de la detención del equipo spin-coater.

El espesor es de aproximadamente 110 nm y la fracción volumétrica de látex vale 65%.

- 45 Se hace la calcinación al final (en el ejemplo es un temple durante 10 min a 650°C, pero eso puede ser un recocido durante 1 h 30 a 450°C). El espesor no se modifica con el tratamiento térmico. El índice de refracción de esta capa es de 1,17.

b. - Preparación de las capas densas

Capa de sílice densa:

5 En un matraz esférico se introduce 14,2 mL ($n_{Si} = 6,4 \cdot 10^{-2}$ mol) de tetraetoxisilano (TEOS), 11,2 mL de etanol ($3n_{Si}$ mol de etanol) y 4,62 mL de una solución de ácido clorhídrico en agua desionizada cuyo pH vale 2,5 ($4n_{Si}$ mol de agua). La mezcla se eleva a 60°C durante 60 min bajo agitación.

La tasa de sólido es de 14,35%. Puede ser ajustada por dilución con etanol.

La deposición por spin-coating de este sol permite obtener una capa de sílice densa. Para obtener una capa de 100 nm de espesor, el porcentaje de sólido C es del 5%. El índice de refracción de esta capa es 1,45.

Capa de óxido de titanio:

10 En un matraz esférico se introducen 9 mL de tetrabutóxido de titanio y 2,9 mL de butanol. Se agita esta mezcla durante 10 minutos para homogeneización (los líquidos son viscosos) y se almacena a 4°C durante varias horas.

En otro matraz esférico, se mezclan 6,5 g de la mezcla anterior y 6,8 mL de ácido acético bajo muy fuerte agitación. El medio se lleva durante 30 minutos a 50°C luego 1 hora a 0°C.

15 Finalmente, se añaden 2,2 ml de agua desionizada y 9,4 mL de etanol al medio en gota a gota a 0°C (en un baño de hielo). El medio se lleva finalmente a 50°C durante una hora.

Este sol se deposita por spin-coating a 2000 rpm para obtener una capa de 90 nm de espesor después de recocido, cuyo índice de refracción vale 2.

c. - Preparación de los apilamientos

1. - SiO₂ poroso/SiO₂ denso

20 Se deposita sucesivamente como indicado más arriba un número variable de pares de capas SiO₂ poroso/SiO₂ denso. Se efectúa un recocido tal como se describe más arriba para diez pares de capas, luego otro para la decena siguiente, y así sucesivamente.

25 El número de pares de capas sobre las distintas muestras es de 1, 2, 5, 15 y 25, para las cuales se observa una reflectividad de aproximadamente 0,13, 0,27, 0,63, 0, 97 respectivamente superior a 0,99 para las longitudes de onda comprendidas entre 565 y 645 nm.

2. - SiO₂ poroso/TiO₂ denso

Se depositan dos pares de capas SiO₂ poroso/TiO₂ denso. Un único recocido basta.

El sustrato transparente así revestido presenta una reflectividad de al menos 0,1 entre 350 y 780 nm, con un valor máximo de aproximadamente 0,69 para una longitud de onda de 410 nm.

30 Se observa una coloración azul bajo incidencia normal.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Substrato transparente revestido de un apilamiento de capas que incluyen una o varias capa(s) esencialmente mineral(es) que presentan una fracción volumétrica no nula de a lo sumo 74% de poros de 30 a 100 nm, y un espesor mínimo de al menos la dimensión de los más grandes poros que contiene y, cuando proceda, una o varias capa(s) esencialmente mineral(es) densa(s) de espesor(es) igual(es) a lo sumo a 400 nm, a condición de que dos tales capas densas no estén próximas, y que al menos una capa porosa esté cubierta al menos de otra capa.
- 2.- Substrato transparente según la reivindicación 1, caracterizado porque las capas porosa(s) y densa(s) están constituidas por materiales idénticos o diferentes elegidos entre SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, SnO₂, ZnO, In₂O₃, SiOC solos o en mezcla de varios de ellos.
- 10 3.- Substrato transparente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el espesor de cada capa porosa y de cada capa densa es al menos igual a 50 nm.
- 4.- Substrato transparente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el espesor de cada capa porosa y de cada capa densa es a lo sumo igual a 500 nm.
- 15 5.- Substrato transparente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los poros al menos una capa porosa son esencialmente todos de dimensiones idénticas.
- 6.- Substrato transparente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el apilamiento incluye una o varias capas de índice(s) de refracción relativamente elevado(s), alternadas con una o varias capas de índice(s) de refracción relativamente bajo(s).
- 20 7.- Substrato según la reivindicación 6, caracterizado porque todas las capas de índices de refracción relativamente elevados por una parte, y bajos por otra parte, están constituidas del mismo material y tienen la misma porosidad.
- 8.- Procedimiento de preparación de un substrato transparente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque incluye:
- 25 a) la deposición sucesiva alternada de primeras películas líquidas que contienen un látex de estructuración, precursores de primeras capas esencialmente minerales porosas por una parte y de segundas películas líquidas que contienen un látex de estructuración, precursores de segundas capas esencialmente minerales porosas, o que no contiene un látex de estructuración y precursores de segundas capas esencialmente minerales densas por otra parte, y
- b) un tratamiento térmico al menos a 400°C de densificación simultánea de todas las capas, eliminación del látex y estructuración de las capas porosas.
- 30 9.- Aplicación de un substrato transparente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para la reflexión de una radiación luminosa y/o solar.