

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 767**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2014 PCT/EP2014/061115**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2014 WO14191485**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2014 E 14727207 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 3004013**

54 Título: **Acrilamiento de control solar**

30 Prioridad:

**30.05.2013 BE 201300384  
30.05.2013 BE 201300385  
30.05.2013 BE 201300386  
13.12.2013 EP 13197207**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.11.2017**

73 Titular/es:

**AGC GLASS EUROPE (50.0%)  
Avenue Jean Monnet, 4  
1348 Louvain-La-Neuve, BE y  
AGC GLASS COMPANY NORTH AMERICA  
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**ROQUINY, PHILIPPE;  
KAPPERTZ, OLIVIER;  
MÖNNEKES, JÖRG;  
LIN, YUPING;  
MAHIEU, STIJN y  
BAUDOIN, ANNE-CHRISTINE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 642 767 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 de control solar

5 La presente invención se refiere a acristalamientos de control solar que muestran propiedades de baja emisividad y, posiblemente, también anti-solares, que pueden incorporarse en acristalamientos para aplicaciones de construcción o automoción.

10 Un acristalamiento de este tipo comprende generalmente un sustrato transparente, p. ej., una lámina de vidrio, recubierto con una pila de capas delgadas que comprenden  $n$  capas funcionales basadas en un material que refleja la radiación infrarroja y  $n + 1$  capas dieléctricas, con  $n \geq 1$ , estando cada una de las capas funcionales rodeada por capas dieléctricas. La capa funcional es generalmente una capa de plata de unos pocos nanómetros de espesor, mientras que las capas dieléctricas son transparentes y tradicionalmente están hechas de óxidos metálicos y/o nitruros. Estas diversas capas se recubren comúnmente por técnicas de revestimiento al vacío del tipo pulverización catódica con magnetron.

15 Los acristalamientos de baja emisividad tienen la propiedad de reflejar radiación infrarroja, por ejemplo emitida por el interior del edificio, limitando así las pérdidas de calor. A menudo, al mismo tiempo, se pide tener una transmisión luminosa (LT) lo más alta posible. Estas dos exigencias, es decir, baja emisividad y alta transmisión, conducen, en general, a soluciones opuestas en términos de estructura. Por lo tanto, es necesario hacer compromisos difíciles. El acristalamiento con propiedades de protección solar permite reducir el riesgo de un sobrecalentamiento excesivo debido a la luz solar, por ejemplo de un espacio cerrado con grandes superficies vítreas, reduciendo así los requisitos de aire acondicionado en verano. En ese caso, el acristalamiento debe transmitir una energía de radiación solar total lo más baja posible, es decir, tiene un factor solar (SF o g) lo más bajo posible. Sin embargo, es altamente deseable que se garantice un determinado nivel de transmisión luminosa para asegurar una suficiente iluminación del interior del edificio. Estos requisitos de alguna manera opuestos se reflejan en el deseo de obtener un acristalamiento que tenga una alta selectividad (S), definida por la relación LT/SF. Al tener, además, propiedades de baja emisividad, estos acristalamientos mejoran el aislamiento térmico de grandes superficies de vidrio y reducen las pérdidas de energía y los costes de calentamiento en periodos de frío.

25 Dichos acristalamientos se ensamblan generalmente en múltiples unidades de acristalamiento como acristalamiento doble o triple o acristalamiento laminado, en el que la lámina de vidrio revestida está asociada con una o más otras láminas de vidrio, revestidas o no. La pila de revestimiento se coloca en contacto con el espacio entre dos láminas de vidrio, en el caso de acristalamientos múltiples, o en contacto con la capa adhesiva, en el caso de un acristalamiento laminado.

35 En algunos casos, es necesario reforzar mecánicamente el acristalamiento mediante un tratamiento térmico de la lámina de vidrio para mejorar su resistencia a las limitaciones mecánicas. También puede ser necesario doblar la hoja de vidrio a alta temperatura para aplicaciones específicas. En todo el proceso de fabricación del acristalamiento puede ser ventajoso tratar térmicamente láminas de vidrio que ya están recubiertas en vez de recubrir láminas de vidrio ya tratadas térmicamente. Estas operaciones se realizan a una temperatura relativamente alta, bajo la cual las capas funcionales que reflejan la radiación infrarroja, por ejemplo capas basadas en plata, tienden a deteriorarse y a perder sus propiedades ópticas y sus propiedades frente a la radiación infrarroja. Estos tratamientos térmicos comprenden calentar la lámina de vidrio a una temperatura de al menos 560°C en aire, por ejemplo, entre 560°C y 700°C, en particular en torno a 640°C a 670°C, durante alrededor de 3, 4, 6, 8, 10, 12 o incluso 15 minutos de acuerdo con el tipo de tratamiento térmico y el espesor de la lámina de vidrio. El tratamiento puede comprender una etapa de enfriamiento rápido después de la etapa de calentamiento, para introducir diferencias de esfuerzos entre la superficie y el núcleo del vidrio, de modo que en caso de impacto la denominada lámina de vidrio templado se rompa de manera segura en trozos pequeños. Si la etapa de enfriamiento es menos fuerte, el vidrio simplemente se reforzará térmicamente y en cualquier caso ofrecerá una mejor resistencia mecánica.

45 En el caso en que la lámina de vidrio recubierta requiera un tratamiento térmico, se debe tener cuidado de asegurar que la pila de revestimiento pueda soportar un tratamiento térmico del tipo templado o curvado sin perder las propiedades ópticas y/o energéticas para las que se ha fabricado. Dichas pilas se denominan a veces "térmicamente tratables" o "templables". Deben seleccionarse materiales dieléctricos que resistan a alta temperatura sin modificación estructural nociva: por ejemplo, óxido mixto de zinc-estaño, nitruro de silicio y nitruro de aluminio. Además, capas funcionales a base de plata no deben oxidarse durante el tratamiento térmico, por ejemplo, asegurando que estén presentes capas de barrera que durante el tratamiento se oxidan capturando oxígeno libre o bloqueando dicho oxígeno migrando hacia plata.

5 Las pilas de revestimiento deben satisfacer simultáneamente otras condiciones tales como resistencia química y mecánica y estética (en particular, colores en la reflexión y la transmisión, requiriendo el mercado generalmente un color lo más neutro posible). La dificultad consiste en combinar todas estas condiciones, opcionalmente con la posibilidad de sufrir un tratamiento térmico, a las condiciones "básicas" de alta transmisión luminosa, baja emisividad, bajo factor solar. Una dificultad adicional proviene de los procesos de fabricación utilizados para producir dicho acristalamiento. Las condiciones de revestimiento, entre otras la velocidad de deposición, dependen de la naturaleza de los materiales previstos. Para una producción industrial económicamente aceptable, la velocidad debe ser suficiente. Depende de múltiples factores que garanticen la estabilidad del proceso durante todo el tiempo de producción, de la superficie completa de la lámina de vidrio y sin defectos en el revestimiento.

10 Se han propuesto numerosas soluciones para satisfacer estos diversos requisitos, pero ninguna solución ofrece actualmente un acristalamiento realmente satisfactorio en el mejor de los casos.

El documento US5709930 describe pilas de una sola capa de plata del tipo GL/ZnO/Ag/Zn/D2 (en que GL significa vidrio y D significa dieléctrico), en donde la capa de Zn es una capa de barrera de sacrificio que se oxida o nitrura tras la deposición de la capa dieléctrica siguiente.

15 El documento EP803481 describe pilas de una sola capa de plata y de doble capa de plata de baja emisividad y térmicamente tratables del tipo GL/D1/Ag/Ti/D2 y GL/D1/Ag/Ti/D2/Ag/Ti/D3 (en que GL significa vidrio y D significa dieléctrico), en donde los materiales utilizados en dieléctricos comprenden óxido mixto de zinc-estaño, óxido de zinc y óxido de titanio. Alternativamente, el documento EP1140721 describe pilas de revestimiento de baja emisividad y térmicamente tratables del tipo GL/D1/Ag/AZO/D2 (en que AZO significa óxido de zinc impurificado con aluminio), en donde los materiales utilizados en dieléctricos comprenden también óxido mixto de zinc y estaño, óxido de zinc y óxido de titanio.

20

Sin embargo, los autores de la invención han observado que pilas de acuerdo con el documento EP803481 adolecen de algunos defectos en términos de durabilidad mecánica y que pilas de acuerdo con el documento EP1140721 mostraron turbidez y puntos inaceptables después del tratamiento térmico (véase el ejemplo comparativo 1 que figura más adelante).

25

En el proceso de los autores de la invención de mejorar tales pilas de revestimiento tradicionales de la técnica anterior con vistas al objetivo de su invención, encontraron el documento WO2007/080428, que ya mostraba el mismo inconveniente de las pilas del documento EP1140721 y trataron de resolverlo con un primer dieléctrico que comprende al menos 3 capas, en el orden del sustrato de vidrio: (oxi)nitrato de aluminio / óxido de estaño u óxido mixto de zinc-estaño / óxido de zinc, y un segundo dieléctrico que comprende al menos dos capas: una capa principal de óxido mixto de zinc-estaño y una fina capa de protección más externa de menos de 10 nm de espesor. Sin embargo, observaron que pilas de revestimiento de acuerdo con el documento WO2007/080428 también muestran un inconveniente no despreciable: su durabilidad química antes de cualquier tratamiento térmico no es suficiente (véanse los ejemplos comparativos 2 y 3 que figuran más adelante). Sin embargo, el revestimiento de acuerdo con la presente invención debe poder ser utilizado sin un subsiguiente tratamiento térmico o ser almacenado antes de ser sometido a un tratamiento térmico, por lo tanto, su resistencia al envejecimiento antes del tratamiento térmico debería ser suficiente.

30

35

Además, se ha demostrado que la simple adición de una fina capa superior protectora que se sabe mejora la durabilidad mecánica a tales pilas de revestimiento tradicionales de la técnica anterior no es suficiente para alcanzar el nivel de prestaciones al que se aspira mediante la presente invención.

40

Los documentos EP506507 y WO2012/127162 describen ambas películas reflectoras infrarrojas de una sola capa de plata que terminan con una capa de SiO<sub>2</sub>, respectivamente de alrededor de 25 nm y de 40 a 120 nm. Se dice que las pilas del documento EP506507 son térmicamente tratables, mientras que el documento WO2012/127162 no menciona tal característica. Ambos documentos describen una capa de barrera por encima de y en contacto con la capa de plata que es metálica y una capa de SiO<sub>2</sub> depositada por pulverización catódica con magnetron.

45

Por otra parte, se conoce, por ejemplo del documento WO2012/160145, depositar revestimientos de SiO<sub>2</sub> por deposición química de vapor asistida por plasma ("PECVD"), para aumentar la eficiencia de la deposición de SiO<sub>2</sub> en comparación con SiO<sub>2</sub> por pulverización catódica. Sin embargo, los autores de la invención descubrieron que la simple sustitución de SiO<sub>2</sub> pulverizado por PECVD-SiO<sub>2</sub> en este tipo de pilas de revestimiento causaba muchas dificultades. En particular, no pudieron alcanzar al mismo tiempo un bajo índice de turbidez y una buena resistencia a la abrasión (véanse los ejemplos comparativos 4 a 9 que figuran más adelante).

50

El objetivo de la invención es, por lo tanto, intentar desarrollar un nuevo tipo de pila de revestimiento con propiedades de control solar que sea eficiente en términos de propiedades ópticas y energéticas, que conserve estas propiedades después de un posible tratamiento térmico, que sea química y mecánicamente resistente, que sea estéticamente agradable (color neutro y poca turbidez) y que sea práctica y eficiente de fabricar.

5 En la presente invención, se utilizan las siguientes convenciones:

- La transmisión luminosa (LT) es el porcentaje de flujo luminoso incidente de iluminante D65/2°, transmitido por el acristalamiento.
- La reflexión luminosa (LR) es el porcentaje de flujo luminoso incidente de iluminante D65/2°, reflejado por el acristalamiento. Puede ser medida en la cara del revestimiento (LRc) o en la cara del sustrato (LRg).
- 10 - La transmisión energética (ET) es el porcentaje de radiación energética incidente transmitida por el acristalamiento calculado de acuerdo con la norma EN410.
- La reflexión energética (ER) es el porcentaje de radiación energética incidente reflejada por el acristalamiento calculada de acuerdo con la norma EN410. Puede medirse en la cara del revestimiento (ERc) o en la cara del sustrato (ERg).
- 15 - El factor solar (SF o g) es el porcentaje de radiación energética incidente que es parcialmente transmitida directamente por el acristalamiento y en parte absorbida por él y luego irradiada en la dirección opuesta a la fuente energética en relación con el acristalamiento. Se calcula en esta memoria de acuerdo con la norma EN410.
- El valor U y la emisividad ( $\epsilon$  o E) se calculan de acuerdo con las normas EN673 e ISO 10292.
- Los valores CIELAB 1976 ( $L^*a^*b^*$ ) se utilizan para definir los colores. Se miden con iluminante D65/10°.
- 20  $\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$  representa la variante de matiz durante el tratamiento térmico, es decir, la diferencia entre los colores antes y después del tratamiento térmico.
- La resistencia de lámina ( $R^2$  o  $R_s$ ), expresada en ohmios por cuadrado ( $\Omega/\square$ ), mide la resistencia eléctrica de películas delgadas.
- Cuando se dice que los valores están "comprendidos entre a y b", también pueden ser iguales a a o b.
- 25 - El posicionamiento de la pila de revestimiento en un acristalamiento múltiple se efectúa de acuerdo con la numeración sucesiva estándar de las caras de acristalamiento, estando la cara 1 por fuera del edificio o del vehículo y estando por dentro la cara 4 (en un doble acristalamiento) o la cara 6 (en un triple acristalamiento).

De acuerdo con uno de sus aspectos, la presente invención proporciona un acristalamiento según se define en la reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes definen aspectos preferidos y/o alternativos de la invención.

- 30 La invención proporciona un acristalamiento que tiene un sustrato transparente recubierto con una pila de capas delgadas que comprenden n capa(s) funcional(es) que reflejan radiación infrarroja y n + 1 capas dieléctricas, con n  $\geq$  1, estando rodeadas cada una de las capas funcionales por capas dieléctricas. Se caracteriza por el hecho de que al menos una capa dieléctrica por encima de una capa funcional comprende una capa que consiste esencialmente en óxido de silicio y por el hecho de que la pila comprende una capa de barrera a base de óxido de zinc por encima y
- 35 en contacto directo con cualquier capa funcional que tenga una capa de óxido de silicio en la capa dieléctrica directamente por encima de ella.

40 En aras de claridad, cuando se utilizan términos tales como abajo, arriba, inferior, superior, primero o último en esta memoria, siempre están en el contexto de una secuencia de capas que comienzan en el vidrio de abajo, subiendo, alejándose del vidrio. Tales secuencias pueden comprender capas intermedias adicionales, entre las capas definidas, excepto cuando se especifica un contacto directo.

- Un acristalamiento de este tipo de acuerdo con la invención, gracias a la combinación específica de una capa de óxido de silicio y una barrera a base de óxido de zinc ha demostrado ofrecer las siguientes ventajas (pila de capas delgadas depositadas sobre vidrio flotado de sosa-cal transparente ordinario de 4 mm de espesor, incorporado en un
- 45 doble acristalamiento con otro vidrio flotado de sosa-cal transparente ordinario de 4 mm de espesor, con un espacio entremedias de 15 mm, lleno con 90% de argón, estando la pila de revestimiento en la posición 2):
- una alta transmisión luminosa, junto con una baja emisividad para limitar las pérdidas de calor (pila de configuración de capa funcional única:  $LT \geq 73\%$ ,  $\epsilon \leq 0,074$  o  $\epsilon \leq 0,044$ , preferiblemente  $\epsilon \leq 0,024$ ; pila de configuración de capa funcional doble:  $LT > 68\%$ ,  $\epsilon \leq 0,038$ , preferiblemente  $\epsilon \leq 0,025$ );
  - un ajuste del factor solar: bajo SF, pero no demasiado bajo, permitiendo que la parte energética de la radiación solar pase y aproveche la energía gratis en invierno (p. ej., pila de configuración de capa funcional
  - 50 única: SF entre 55% y 65%); o SF inferior, permitiendo reducir el riesgo de un sobrecalentamiento excesivo debido a la luz solar (p. ej., pila de configuración de doble capa funcional:  $SF < 41\%$ );

- una capacidad de aislamiento que permite obtener un valor de  $U \leq 1,3 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$  o  $U \leq 1,2 \text{ W} / (\text{m}^2\text{K})$ , preferiblemente  $U \leq 1,1 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$  o  $U \leq 1,0 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ ;
- un color neutro en transmisión o reflexión, en acristalamientos simples o múltiples, con valores preferidos en un acristalamiento simple de:
 

en transmisión:	$-6 \leq a^* \leq +5$	$-6 \leq b^* \leq +6$
en la cara del revestimiento de reflexión:	$-6 \leq a^* \leq +6$	$-25 \leq b^* \leq 10$
en la cara del sustrato de reflexión:	$-5 \leq a^* \leq +3$	$-20 \leq b^* \leq +4$
- la posibilidad de ser tratada térmicamente, pudiendo la pila de revestimiento soportar altas temperaturas, o ser utilizada sin ningún tratamiento térmico;
- un aspecto estético sin defecto, con una turbidez muy limitada o inexistente sin o después del tratamiento térmico, y la ausencia de puntos inaceptables después del tratamiento térmico;
- en algunos casos, la conservación de propiedades ópticas y energéticas sustancialmente invariables después del tratamiento térmico, permitiendo el uso de productos tratados térmicamente o no tratados térmicamente entre sí ("auto-compatibilidad"): ninguna o pocas modificaciones de color en la transmisión y reflexión ( $\Delta E^* \leq 8$ , preferiblemente  $\leq 5$ , más preferiblemente  $\leq 2$ ) y/o sin o con pocos cambios en los valores de transmisión y reflexión luminosa y energética ( $\Delta = |$  (valor antes del tratamiento térmico) – (valor después del tratamiento térmico)  $\leq 5$ , preferiblemente  $\leq 3$ , más preferiblemente  $\leq 2$ ), en acristalamiento simple y/o múltiple;
- una durabilidad química suficiente para uso sin tratamiento térmico o para el intervalo de tiempo antes de cualquier tratamiento térmico, en particular un resultado en el ensayo de Cleveland de acuerdo con la norma ISO 6270-1:1998 (exposición a vapores húmedos procedentes de un tanque de agua desionizada calentada a 50°C) que no muestran una decoloración visible a simple vista después de 1 día, preferiblemente después de 3 días;
- una resistencia mecánica suficiente, en particular resistencia a la abrasión, ensayada, por ejemplo, con el ensayo del cepillo húmedo (tal como se explica más delante en esta memoria) y dando una puntuación menor que 3.

Los autores de la invención han encontrado efectivamente que era esencial tener esta combinación de capa de óxido de silicio y barrera a base de óxido de zinc para llegar a un compromiso entre alta resistencia a la fricción (fregado) y baja turbidez.

- 30 Por lo tanto, la invención se refiere a una pila de revestimiento que tiene n capa(s) funcional(es) que reflejan radiación infrarroja y n + 1 capas dieléctricas, con  $n \geq 1$ , estando cada una de las capas funcionales rodeada por capas dieléctricas. Los revestimientos de baja emisividad incluyen generalmente una única capa funcional que refleja radiación infrarroja, mientras que los revestimientos que tienen propiedades de baja emisividad y anti-solares incluyen generalmente dos o tres capas funcionales que reflejan la radiación infrarroja. Preferiblemente, la capa funcional que refleja radiación infrarroja es una capa a base de plata, que consiste en plata o plata impurificada, por ejemplo, con paladio u oro, en una proporción de como máximo 5% en peso, preferiblemente alrededor de 1% en peso. La incorporación de una baja cantidad de dopante en la capa a base de plata puede mejorar la durabilidad química de la pila de revestimiento. Ventajosamente, la capa funcional tiene un espesor de al menos 6 nm o al menos 8 nm, preferiblemente al menos 10 nm; su espesor es preferiblemente como máximo de 22 nm o como máximo de 20 nm, preferiblemente como máximo de 18 nm o como máximo de 16 nm. Dichos intervalos de espesores permiten alcanzar las propiedades de baja emisividad y/o anti-solares buscadas, manteniendo al mismo tiempo la transmisión luminosa requerida. En el caso de una pila de revestimiento con dos capas funcionales que reflejan radiación infrarroja, puede preferirse que el espesor de la segunda capa funcional, es decir, la más alejada del sustrato, sea ligeramente mayor que el espesor de la primera capa funcional. Como ejemplo, la primera capa funcional puede tener un grosor entre 8 y 18 nm y la segunda capa funcional entre 10 y 20 nm.

- De acuerdo con la invención, al menos una capa dieléctrica por encima de una capa funcional comprende una capa que consiste esencialmente en óxido de silicio. Esto significa, por ejemplo, que en una pila de configuración de una capa funcional única, una capa de óxido de silicio está presente en la segunda capa dieléctrica superior, y en una pila de configuración de doble capa funcional, una capa de óxido de silicio presente bien en la segunda o tercera capa dieléctrica, o en cada una de las segunda y tercera capas dieléctricas. La capa que consiste esencialmente en óxido de silicio puede incluir otros materiales, p. ej., aluminio, siempre y cuando no afecten a las propiedades de la capa y de la pila de revestimiento. Generalmente, tales materiales adicionales están presentes en la capa en una cantidad de como máximo 10% en peso, preferiblemente de como máximo 5% en peso. El óxido de silicio puede estar oxidado total o parcialmente, en un intervalo que va de  $\text{SiO}$  a  $\text{SiO}_2$ .

- 55 De manera ventajosa, la capa que consiste esencialmente en óxido de silicio se obtiene por deposición química de vapor asistida por plasma (PECVD). La PECVD es un método eficiente para depositar óxido de silicio, ofreciendo

- 5 una alta tasa de deposición y permitiendo una alta velocidad de deposición. Sin embargo, la PECVD puede inducir la presencia de contaminantes en la capa tales como contaminantes basados en hidrógeno o carbono, que posiblemente podrían estar oxidados al menos parcialmente. Preferiblemente, éstos deberían ser lo más bajos posible. Puede ser ventajoso que la capa que consiste esencialmente en óxido de silicio tenga un coeficiente de extinción a una longitud de onda de 632 nm por debajo de  $1E-4$ , un índice de refracción de al menos 1,466 y un contenido de carbono de como máximo 3% at. Esto puede ofrecer una alta durabilidad térmica a la capa de óxido de silicio, y asegurar que la pila de revestimiento que incorpore una capa de este tipo resista en el mejor de los casos un futuro tratamiento térmico.
- 10 Preferiblemente, la capa que consiste esencialmente en óxido de silicio tiene un espesor de más de 10 nm. Este espesor mínimo puede asegurar que la capa de óxido de silicio actúe como una barrera contra la difusión de oxígeno en la pila de revestimiento y ayude a la estabilidad térmica, mecánica y química del revestimiento. Preferiblemente, la capa que consiste esencialmente en óxido de silicio tiene un espesor como máximo de 125 nm, para evitar una turbidez excesiva.
- 15 La pila de acuerdo con la invención comprende una capa de barrera a base de óxido de zinc por encima y en contacto directo con cualquier capa funcional que tenga una capa de óxido de silicio en la capa dieléctrica directamente por encima de la misma. Esta capa de barrera basada en óxido de zinc comprende Zn en una cantidad de al menos 50% at, preferiblemente de al menos 60% at, más preferiblemente de al menos 70% at, aún más preferiblemente de al menos 80% at de la parte metálica del óxido. Preferiblemente, la capa de barrera consiste en óxido de zinc, opcionalmente impurificado con aluminio. Más preferiblemente, la capa de barrera es una capa de
- 20 ZnO puro (denominada iZnO) o una capa de óxido de zinc impurificada con aluminio (denominada AZO), en una proporción de como máximo 10% en peso, preferiblemente alrededor de 2% en peso. Se ha encontrado que dicha barrera es esencial para ofrecer alta resistencia mecánica y poca turbidez.
- 25 En una realización preferida, la pila comprende capas de barrera a base de óxido de zinc, que consisten preferiblemente en óxido de zinc, opcionalmente impurificadas con aluminio, por encima y en contacto directo con cada una de las capas funcionales. Esto puede ayudar a mejorar aún más la estabilidad global del revestimiento en términos de resistencia al tratamiento térmico, resistencia mecánica y química, a la vez que ofrece una buena estética visual.
- 30 La o las capas de barrera a base de óxido de zinc pueden tener un espesor como máximo de 35 nm o como máximo de 30 nm, preferiblemente como máximo de 25 nm o como máximo de 20 nm, más preferiblemente entre 1 y 20 nm, entre 2 y 18 nm o entre 3 y 18 nm.
- 35 En realizaciones preferidas de la invención, la primera capa dieléctrica que parte del sustrato (es decir, la capa dieléctrica más baja) comprende una capa de un óxido en contacto directo con el sustrato. Ventajosamente, dicha capa de un óxido, que está en contacto directo con el sustrato, es una capa de un óxido de al menos un material seleccionado entre Zn, Sn, Ti y Zr. Preferiblemente, es una capa de óxido mixto de zinc-estaño, en la que la proporción de zinc-estaño está cerca de 50-50% en peso, por ejemplo, respectivamente 52-48% en peso ( $Zn_2SnO_4$ ). Un óxido mixto de zinc-estaño puede ser ventajoso ya que muestra una buena velocidad de deposición, una buena durabilidad, y tiene menos tendencia a generar turbidez después del tratamiento térmico de la pila de revestimiento.
- 40 La capa de un óxido en contacto directo con el sustrato tiene preferiblemente un espesor de al menos 5 nm, 8 nm o 10 nm, más preferiblemente al menos 15 nm, aún más preferiblemente al menos 20 nm. Dichos valores de espesor mínimo pueden permitir, entre otros, asegurar la durabilidad química del producto que no está sometido a tratamiento térmico, pero también para asegurar la resistencia del producto a un tratamiento térmico.
- 45 Ventajosamente, cada una de las capas dieléctricas debajo de una capa funcional (es decir, la primera capa dieléctrica en una única pila de configuración de capas funcionales, la primera y segunda capas dieléctricas en una pila de configuración de capas funcionales dobles, etc.) comprende una capa a base de óxido de zinc, directamente en contacto con dicha capa funcional. Dicha capa se denomina veces "capa de siembra" y ayuda al crecimiento de plata por encima de ella. Dicha capa a base de óxido de zinc puede consistir en óxido de zinc u, opcionalmente, estar impurificada con otros metales, por ejemplo, aluminio, en una proporción de generalmente como máximo de 10% en peso, preferiblemente alrededor de 2% en peso. Preferiblemente, tiene un espesor como máximo de 15 nm, preferiblemente entre 1,5 y 10 nm, más preferiblemente entre 2 y 8 nm.
- 50 Las capas dieléctricas pueden comprender adicionalmente una o más capas distintas de las descritas anteriormente en esta memoria, siempre y cuando se respeten los contactos directos descritos como esenciales en esta memoria:

5 por ejemplo, una o más capas de material dieléctrico consistente en óxido metálico, nitruro u oxinitruro, preferiblemente ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, óxido mixto de zinc-estaño u óxido mixto de titanio-zirconio. En el caso de un óxido mixto de zinc-estaño, puede mostrar una proporción de zinc-estaño de alrededor de 50-50% en peso, o una proporción zinc-estaño de alrededor de 90-10% en peso. La presencia de un material de alto índice de refracción puede ayudar, además, a aumentar la transmisión luminosa del acristalamiento. Puede ser, por ejemplo, un óxido que comprende un elemento seleccionado entre Ti, Nb y Zr, preferiblemente un óxido mixto de titanio-zirconio, por ejemplo en una relación en peso Ti/Zr de alrededor de 65/35.

Las capas dieléctricas de las pilas de configuración de capa simple, doble y triple pueden mostrar los siguientes espesores ópticos, expresados en nm:

	pila de capa funcional simple	pila de capa funcional doble	pila de capa funcional triple
primera capa dieléctrica más baja (en contacto con sustrato)	de 20 a 160, preferiblemente 30 a 130, más preferiblemente 35 o 40 a 110	de 20 a 160, preferiblemente 30 a 130, más preferiblemente 35 o 40 a 110	de 20 a 160, preferiblemente 30 a 130, más preferiblemente 35 o 40 a 110
segunda capa dieléctrica	de 20 a 160, preferiblemente 30 a 130, más preferiblemente 40 a 110	de 40 a 220, preferiblemente 60 a 200, más preferiblemente 90 o 110 a 190	de 40 a 220, preferiblemente 60 a 200, más preferiblemente 90 o 110 a 190
tercera capa dieléctrica	-	de 20 a 160, preferiblemente 30 a 130, más preferiblemente 40 a 110, aún más preferiblemente 35 a 90	de 40 a 220, preferiblemente 60 a 200, más preferiblemente 90 o 110 a 190
cuarta capa dieléctrica	-	-	de 20 a 160, preferiblemente 30 a 130, más preferiblemente 35 o 40 o 110

10 En algunas realizaciones, la última capa dieléctrica más superior comprende una capa superior protectora, que es la última capa de la pila. Preferiblemente, consiste en un óxido o un óxido sub-estequiométrico que comprende al menos un elemento seleccionado entre Ti y Zr; preferiblemente consiste en un óxido mixto de titanio-zirconio, por ejemplo en una relación en peso Ti/Zr de alrededor de 65/35. Dicha capa puede mejorar la durabilidad química y/o mecánica del acristalamiento. Esta capa superior protectora tiene ventajosamente un espesor de al menos 2 nm, preferiblemente al menos 3 nm; preferiblemente su espesor es como máximo de 20 nm, como máximo de 15 nm o como máximo de 12 nm, más preferiblemente como máximo de 10 nm o como máximo de 9 nm.

En algunas realizaciones de la invención, la pila de capas delgadas comprende al menos, o consiste en, partiendo del sustrato:

- 20 (i) una capa de óxido mixto de zinc-estaño, que tiene un espesor entre 27 y 45 nm,
- (ii) una capa de óxido de zinc, opcionalmente impurificada con aluminio, que tiene un espesor entre 1 y 8 nm, en contacto con la capa (iii),
- (iii) una capa funcional a base de plata, que tiene un espesor entre 7 y 16 nm,
- (iv) una capa de barrera de óxido de zinc, opcionalmente impurificada con aluminio, que tiene un espesor entre 1 y 32 nm, preferiblemente entre 1 y 18 nm, más preferiblemente entre 1 y 5 nm, en contacto con la capa (iii),
- 25 (v) una capa de óxido mixto de zinc-estaño o una capa a base de óxido de zinc, que tiene un espesor entre 15 y 35 nm,
- (vi) una capa de óxido de silicio, ventajosamente depositada por PECVD, que tiene un espesor entre 20 y 50 nm, preferiblemente entre 20 y 30 nm, y
- 30 (vii) opcionalmente una capa de óxido mixto de titanio-zirconio, que tiene un espesor entre 2 y 10 nm.

En otras realizaciones de la invención, la pila de capas delgadas comprende al menos, o consiste en, partiendo del sustrato:

- (i) una capa de óxido de titanio, que tiene un espesor entre 25 y 35 nm,

- (ii) una capa de óxido de zinc, opcionalmente impurificada con aluminio, que tiene un espesor entre 1 y 8 nm, en contacto con la capa (iii),
- (iii) una capa funcional a base de plata, que tiene un espesor entre 10 y 16 nm,
- (iv) una capa de barrera de óxido de zinc, opcionalmente impurificada con aluminio, que tiene un espesor entre 1 y 18 nm, preferiblemente entre 1 y 5 nm, en contacto con la capa (iii),
- 5 (v) una capa de óxido de titanio, que tiene un espesor entre 5 y 35 nm,
- (vi) opcionalmente una capa de óxido mixto de zinc-estaño,
- (vii) opcionalmente una capa de nitruro de silicio,
- 10 teniendo la capa (vi), en ausencia de la capa (vii), un espesor como máximo de 35 nm, o  
teniendo la capa (vii), en ausencia de la capa (vi), un espesor como máximo de 35 nm o  
teniendo las capas (vi) y (vii), juntas, un espesor como máximo de 35 nm,
- (viii) una capa de óxido de silicio, ventajosamente depositada por PECVD, que tiene un espesor como máximo de 45 nm, con un espesor total para la capa (vi), si existe, y una capa (vii) de entre 20 y 45 nm, y
- (ix) opcionalmente una capa de óxido mixto de titanio-zirconio, que tiene un espesor entre 2 y 10 nm.

- 15 En realizaciones adicionales de la invención, la pila de capas delgadas comprende al menos, o consiste en, partiendo del sustrato:
- (i) una capa de óxido mixto de zinc-estaño, que tiene un espesor entre 27 y 45 nm,
  - (ii) una capa de óxido de zinc, opcionalmente impurificada con aluminio, que tiene un espesor entre 1 y 8 nm, en contacto con la capa (iii),
  - 20 (iii) una capa funcional a base de plata, que tiene un espesor entre 7 y 16 nm,
  - (iv) una capa de barrera de óxido de zinc, opcionalmente impurificada con aluminio, que tiene un espesor entre 1 y 35 nm, preferiblemente entre 1 y 18 nm, en contacto con la capa (iii),
  - (v) una capa de óxido de silicio, ventajosamente depositada por PECVD, que tiene un espesor entre 20 y 100 nm, preferiblemente entre 20 y 80 nm, y
  - 25 (vi) opcionalmente una capa de óxido mixto de titanio-zirconio, que tiene un espesor entre 2 y 10 nm.

- En realizaciones aún adicionales de la invención, la pila de capas delgadas comprende al menos, o consiste en, partiendo del sustrato:
- (i) una capa de óxido mixto de zinc-estaño, que tiene un espesor entre 27 y 45 nm,
  - (ii) una capa de óxido de zinc, opcionalmente impurificada con aluminio, con un espesor entre 1 y 8 nm, en contacto con la capa (iii),
  - 30 (iii) una capa funcional a base de plata, que tiene un espesor entre 7 y 16 nm,
  - (iv) una capa de barrera de óxido de zinc, opcionalmente impurificada con aluminio, que tiene un espesor entre 1 y 18 nm, preferiblemente entre 1 y 8 nm, en contacto con la capa (iii),
  - (v) opcionalmente una capa de óxido mixto de zinc-estaño o una capa a base de óxido de zinc, que tiene un espesor entre 5 y 20 nm,
  - 35 (vi) una capa de óxido de silicio, ventajosamente depositada por PECVD, que tiene un espesor entre 20 y 125 nm, preferiblemente entre 20 y 100 nm,
  - (vii) una capa de óxido de zinc, opcionalmente impurificada con aluminio, que tiene un espesor entre 1 y 8 nm, en contacto con la capa (viii),
  - 40 (viii) una capa funcional a base de plata, que tiene un espesor entre 7 y 16 nm,
  - (ix) una capa de barrera de óxido de zinc, opcionalmente impurificada con aluminio, que tiene un espesor entre 1 y 18 nm, preferiblemente entre 1 y 8 nm, en contacto con la capa (viii),
  - (x) una capa de óxido mixto de zinc-estaño y/o una capa a base de óxido de zinc, que tiene un espesor, si es necesario conjuntamente, de entre 10 y 70 nm, y
  - 45 (xi) opcionalmente una capa de óxido mixto de titanio-zirconio, que tiene un espesor entre 2 y 10 nm.

Ventajosamente, para minimizar o evitar la turbidez debida a la recristalización cuando se utiliza una capa de SiO<sub>2</sub> gruesa, dicha capa puede dividirse en dos capas separadas por otro material dieléctrico como una capa de óxido mixto de zinc-estaño o una capa a base de óxido de zinc. En la realización precedente, esto podría dar, por ejemplo, la secuencia siguiente: ... (iv) - (v) - (vi) - (v) - (vi) - (vii) ...

- 50 En otras realizaciones de la invención, la pila de capas delgadas comprende al menos, o consiste en, partiendo del sustrato:
- (i) una capa de óxido mixto de zinc-estaño, que tiene un espesor entre 27 y 45 nm,
  - (ii) una capa de óxido de zinc, opcionalmente impurificada con aluminio, con un espesor entre 1 y 8 nm, en contacto con la capa (iii),
  - 55 (iii) una capa funcional a base de plata, que tiene un espesor entre 7 y 16 nm,

## ES 2 642 767 T3

- (iv) una capa de barrera de óxido de zinc, opcionalmente impurificada con aluminio, que tiene un espesor entre 1 y 18 nm, preferiblemente entre 1 y 8 nm, en contacto con la capa (iii),
- (v) una capa de óxido mixto de zinc-estaño y/o una capa a base de óxido de zinc, que tiene un espesor, si es necesario conjuntamente, de entre 10 y 70 nm,
- 5 (vi) una capa de óxido de zinc, opcionalmente impurificada con aluminio, que tiene un espesor entre 1 y 8 nm, en contacto con la capa (vii),
- (vii) una capa funcional basada en plata, que tiene un espesor entre 7 y 16 nm,
- (viii) una capa de barrera de óxido de zinc, opcionalmente impurificada con aluminio, que tiene un espesor entre 1 y 18 nm, preferiblemente entre 1 y 8 nm, en contacto con la capa (vii),
- 10 (ix) opcionalmente una capa de óxido mixto de zinc-estaño o una capa a base de óxido de zinc, que tiene un espesor entre 5 y 20 nm,
- (x) una capa de óxido de silicio, ventajosamente depositada por PECVD, que tiene un espesor entre 10 y 125 nm, preferiblemente entre 20 y 100 nm, y
- (xi) opcionalmente una capa de óxido mixto de titanio-zirconio, que tiene un espesor entre 2 y 10 nm.
- 15 Los paneles de acristalamiento de acuerdo con la invención se utilizan preferiblemente en acristalamientos múltiples, por ejemplo como acristalamiento doble o triple. Pueden presentar ventajosamente las siguientes propiedades:

pila de configuración de capa funcional simple		Acristalamiento simple (SG) vidrio transparente de 4 mm	Acristalamiento doble (DG) 90% Ar, revestimiento en posición 3, emparejado con un vidrio transparente de 4 mm
TL antes   tras tratamiento térmico		$\geq 73\%$ , $\geq 75\%$ , $\geq 85\%$	$\geq 65\%$ , $\geq 75\%$ , $\geq 78\%$
RLc antes   tras tratamiento térmico		$\leq 25\%$ , $\leq 18\%$ , $\leq 12\%$	-
RLg antes   tras tratamiento térmico		$\leq 25\%$ , $\leq 18\%$ , $\leq 12\%$	-
TE antes   tras tratamiento térmico		$\geq 50\%$ , $\geq 55\%$ , $\geq 58\%$ , $\geq 60\%$	-
RE antes   tras tratamiento térmico		$\leq 40\%$ , $\leq 35\%$ , $\leq 33\%$	-
REg antes   tras tratamiento térmico		$\leq 34\%$ , $\leq 30\%$ , $\leq 27\%$	-
$\Delta LT$ , $\Delta LRc$ , $\Delta LRg$ , $\Delta E^*_{T}$ , $\Delta E^*_{RC}$ , $\Delta E^*_{Rg}$ antes   tras tratamiento térmico		$\leq 5$ , $\leq 3$ , $\leq 2$	$\leq 5$ , $\leq 3$ , $\leq 2$
Rs antes   tras tratamiento térmico		entre 2 y 7 $\Omega/\square$ , entre 1,5 y 4 $\Omega/\square$	-
$\Delta R_s^2$ antes   tras tratamiento térmico		$\leq 3,0$ , $\leq 2,0$ , $\leq 1,5$	-
g antes   tras tratamiento térmico		-	entre 55% y 75%, preferiblemente entre 58% y 65%
$\Delta g$ antes   tras tratamiento térmico		-	$\leq 5$ , $\leq 3$ , $\leq 2$
Color en transmisión antes   tras tratamiento térmico	a*	entre -5 y 5	
	b*	entre -6 y +6	
Color en cara de revestimiento de reflexión antes   tras tratamiento térmico	a*	entre -4 y +4	
	b*	entre -18 y +2	
Color en cara de vidrio de reflexión antes   tras tratamiento térmico	a*	entre -4 y +4	
	b*	entre -18 y +2	
Emisividad		$< 0,060$ , $< 0,050$ , $< 0,045$ , $< 0,035$	

pila de configuración de capa funcional doble	Acrislamiento simple (SG) vidrio transparente de 4 mm	Acrislamiento doble (DG) 90% Ar, revestimiento en posición 3, emparejado con un vidrio transparente de 4 mm
TL antes   tras tratamiento térmico	-	≥55%, ≥60%, ≥ 65%
RLc antes   tras tratamiento térmico	≤25%, ≤20%, ≤15%	-
RLg antes   tras tratamiento térmico	≤25%, ≤20%, ≤15%	-
TE antes   tras tratamiento térmico	<55%, <50%, <45%	-
$\Delta LT$ , $\Delta LRc$ , $\Delta LRg$ , $\Delta E^*_T$ , $\Delta E^*_{RC}$ , $\Delta E^*_{Rg}$ antes   tras tratamiento térmico	≤ 5, ≤ 3, ≤ 2	-
Rs antes   tras tratamiento térmico	entre 0,8 y 3,5 $\Omega/\square$ , entre 1,3 y 3 $\Omega/\square$	-
g antes   tras tratamiento térmico	-	≤ 41%
$\Delta g$ antes   tras tratamiento térmico	-	≤ 5, ≤ 3, ≤ 2
Selectividad		≥1,75
Color en transmisión antes   tras tratamiento térmico	a*	entre -5 y 5
	b*	entre -6 y +6
Color en cara de vidrio de reflexión antes   tras tratamiento térmico	a*	entre -7 y +7, entre -4 y +4
	b*	entre -20 y +2 entre -15 y -3,
Emisividad	< 0,045, <0,035, <0,025	

De acuerdo con algunas realizaciones de la invención, la pila de revestimiento es "auto-compatible". Esto significa que no hay o sólo unos pocos cambios en las propiedades ópticas y/o energéticas, cuando el sustrato revestido se somete a un tratamiento térmico del tipo templado o curvado. Esto tiene como ventaja que productos no tratados térmicamente y tratados térmicamente pueden colocarse uno junto al otro para la misma aplicación, p. ej., dentro de una fachada de edificio. Anteriormente, por el contrario, era necesario desarrollar y fabricar en paralelo dos tipos de pilas de revestimiento, una para vidrio no templado, la otra para vidrio templado o curvado, lo que es complicado tanto en términos de investigación y desarrollo como en logística, entre otros.

De acuerdo con otro de sus aspectos, la presente invención proporciona un proceso de revestimiento de un sustrato transparente con una pila de capas delgadas tal como se define en la reivindicación 16. Las reivindicaciones dependientes definen aspectos preferidos y/o alternativos de la invención.

La invención proporciona a este respecto un procedimiento de revestimiento de un sustrato transparente con una pila de capas delgadas que comprenden n capas funcionales que refleja radiación infrarroja y n + 1 capas dieléctricas, siendo n ≥ 1, estando cada una de las capas funcionales rodeada por capas dieléctricas. Dicho procedimiento comprende depositar una capa que consiste esencialmente en óxido de silicio por deposición química de vapor asistida por plasma (PECVD) como parte de al menos una capa dieléctrica por encima de una capa funcional y depositar una capa de barrera a base de óxido de zinc por encima y en contacto directo con cualquier capa funcional que tenga una capa de óxido de silicio en el dieléctrico directamente encima de ella.

La deposición química de vapor asistida por plasma (PECVD) es un procedimiento comúnmente utilizado para depositar películas delgadas de un estado de gas (vapor) a un estado sólido sobre un sustrato. En el proceso están implicadas reacciones químicas que se producen después de la creación de un plasma de los gases que reaccionan. La PECVD puede llevarse a cabo utilizando cualquier plasma: plasmas no térmicos (fuera de equilibrio) o plasmas térmicos (en equilibrio). Se prefieren generalmente los plasmas no térmicos. Las entidades activas del plasma tales como electrones, iones o radicales, pueden provocar la disociación o la activación de los precursores químicos. Con el fin de mantener el plasma fuera de equilibrio, a menudo es necesario operar a presión reducida. La mayoría de las técnicas conocidas de la PECVD utilizan, por tanto, plasmas de baja presión. Preferiblemente, la

deposición de la capa que consiste esencialmente en óxido de silicio de acuerdo con la invención se realiza mediante PECVD a baja presión.

5 El plasma se puede generar a través de fuentes que emplean dispositivos conocidos que están disponibles en el comercio. Se puede hacer mención, como fuentes de plasma, a fuentes PBS (fuente de haz de plasma), fuentes de PDP (Plasma de descarga Penning), fuentes de microondas y fuentes ICP (Plasma Acoplado Inductivamente). Dentro de las fuentes PBS se puede hacer mención a fuentes de plasma de cátodo hueco (véase, por ejemplo, el documento WO 2010/017185) y fuentes lineales de plasma de doble haz (Dual Beam PBS™) que proceden, en particular, de GPI (General Plasma Inc.). En comparación con la pulverización catódica con magnetrón, la PECVD da acceso a plasmas que tienen temperaturas más bajas, lo que hace posible la deposición de muchos más materiales diferentes.

15 Preferiblemente, la deposición de la capa que consiste esencialmente en óxido de silicio se realiza mediante PECVD utilizando una fuente de microondas, una fuente de cátodo hueco o una fuente de plasma de doble haz. Preferiblemente, la deposición de las capas delgadas de la pila, distintas de la capa que consiste esencialmente en óxido de silicio, se realiza mediante pulverización catódica con magnetrón. Ventajosamente, ambos procesos, la PECVD y la pulverización catódica con magnetrón, se pueden integrar en una misma línea de producción, colocándose la fuente de PECVD en una zona de revestimiento del dispositivo de revestimiento de magnetrón.

20 Precursores de silicio que se pueden utilizar en el proceso de la PECVD de acuerdo con la invención son silanos, disilanos, siloxanos, entre los cuales se prefieren TMDSO (tetrametildi-siloxano) y HMDSO (hexametildisiloxano), silazanos, sililaminas, entre los que se prefiere TSA (trisililamina), alcóxidos de silicio, entre los que se prefiere TEOS (ortosilicato de tetraetilo) y silanoles. Se prefieren silanos, TMDSO, HMDSO y TSA.

25 A continuación se describirán adicionalmente realizaciones de la invención, a modo de ejemplo solamente, con referencia a los ejemplos 1 a 10, junto con los ejemplos comparativos 1 a 15. Todos los valores de espesor de los ejemplos y ejemplos comparativos se dan en nm. Salvo indicación en contrario, las capas de óxido de silicio han sido depositadas mediante PECVD. Algunas con una fuente de cátodo hueco, del tipo descrito en el documento WO2010/017185 en una configuración de 1 metro de ancho, bajo las siguientes condiciones: 20 kW AC, el flujo de precursor TSA alrededor de 95 cm<sup>2</sup> de una alimentación central, se registra una tasa de deposición dinámica de 300 nm/m<sub>min</sub>. Otros con una fuente de microondas, bajo las siguientes condiciones: 3kW, 120 cm<sup>2</sup>, precursor HMDSO, 1000 cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub>, tasa de deposición dinámica de 60 nm/m<sub>min</sub>.

En las siguientes tablas se utilizan las siguientes abreviaturas:

30	ZnSnOx	óxido mixto de zinc-estaño
	ZSO5	óxido mixto de zinc-estaño con una proporción de zinc-estaño de alrededor de 52-48% en peso
	ZnO:Al	óxido de zinc impurificado con aluminio, depositado a partir de un objetivo metálico en atmósfera de oxígeno
35	AZO	óxido de zinc impurificado con aluminio, depositado a partir de un objetivo cerámico en atmósfera neutra
	AlSiN	nitruro mixto de aluminio y silicio
	ZnSnOx: Al	óxido mixto de zinc-estaño impurificado con aluminio
	TiOx	óxido subestequiométrico de titanio
40	AlN	nitruro de aluminio
	SiN	nitruro de silicio

Ejemplo Comparativo 1

La siguiente pila de capas delgadas, no de acuerdo con la invención, ha sido depositada por pulverización catódica con magnetrón sobre un sustrato de vidrio:

vidrio	ZnSnO <sub>x</sub>	ZnO	Ag	ZnO:Al (2% en peso)	ZnSnO <sub>x</sub>
	32	5	13,3	15	41

Corresponde a una pila de revestimiento de acuerdo con la enseñanza del documento EP1140721. Muestra una resistencia de la lámina, antes y después del tratamiento térmico, respectivamente de 3,34  $\Omega/\square$  y 3,80  $\Omega/\square$ . Bajo examen a simple vista, el producto tratado térmicamente muestra turbidez y manchas inaceptables.

- 5 En comparación con el ejemplo 9, esto demuestra la ventaja de tener una capa de óxido de silicio en la segunda capa dieléctrica para minimizar o evitar la turbidez y las manchas después del tratamiento térmico.

Ejemplos Comparativos 2 y 3

Las siguientes pilas de capas delgadas, no de acuerdo con la invención, han sido depositadas por pulverización catódica con magnetrón sobre un sustrato de vidrio:

ej.c. 2	vidrio	AlSiN	ZnSnO <sub>x</sub> :Al	TiO <sub>x</sub>	ZnO:Al	Ag	ZnSnO <sub>x</sub> :Al	ZnO	AlN	ZnSnO <sub>x</sub>	
		43	4	0,9	7,7	8	7,7	1,3	50	12	
ej.c. 3	Vidrio	AlSiN	ZnSnO <sub>x</sub> :Al	TiO <sub>x</sub>	ZnO:Al	Ag	ZnSnO <sub>x</sub> :Al	ZnO	AlN	ZnSnO <sub>x</sub>	SiN
		43	4	0,9	7,7	8	7,7	1,3	50	12	20

- 10 Antes de cualquier tratamiento térmico, se someten a una prueba de Cleveland para medir su durabilidad química. Los resultados son malos: ya después de un día, la decoloración es visible a simple vista, y después de 3 días, es aún más visible.

- 15 Por comparación, ejemplos de acuerdo con la presente invención no muestran una decoloración visible a simple vista, después de un día, ni de 3 días, de la prueba de Cleveland. Esto demuestra la ventaja de tener preferiblemente, y entre otros, una capa de un óxido en contacto directo con el sustrato, para una mejor durabilidad química del producto no tratado térmicamente.

Ejemplos Comparativos 4 a 9

- 20 Pilas de revestimiento simple de plata y doble de plata de acuerdo con la Tabla I, incluyendo una barrera metálica de titanio, se han depositado sobre un sustrato de vidrio de 3 mm de espesor. Las capas de óxido de silicio han sido depositadas mediante la PECVD de cátodo hueco, mientras que otras capas de la pila han sido depositadas por pulverización catódica con magnetrón. Estas son pilas de revestimiento no de acuerdo con la invención.

- 25 La puntuación de la prueba de barrido (AB Barrido), turbidez (AB Turbidez), emisividad (AB E) y resistencia de la lámina (AB Rs [ $\Omega/\square$ ]) en muestras tratadas térmicamente (el tratamiento térmico se llevó a cabo a 730°C durante 3 min 15 s para pilas simples de plata y durante 4 min para pilas dobles de plata) se dan en la tabla. Todos los ejemplos comparativos muestran al menos un valor para estas propiedades que es inaceptable (valores subrayados en la tabla). Al comparar los ej. c. 4 y ej. c. 5 o los ej. c. 6 y ej. c. 7 se puede ver, por ejemplo, que el aumento ligero del espesor de la o las barreras de Ti mejora la puntuación de barrido, pero aumenta la turbidez.

- 30 Esto demuestra que no es posible alcanzar al mismo tiempo un valor bajo de turbidez y una buena resistencia a la abrasión, para las pilas de revestimiento que incorporan una capa de óxido de silicio por PECVD y que tienen una capa de barrera metálica.

Además, al comparar el color en la reflexión de los revestimientos de acuerdo con los ej. c.6-9 antes y tras el tratamiento térmico, los autores de la invención han observado que tales pilas están lejos de ser auto-compatibles, con Delta E\* de más de 10.

Ejemplos 1 a 5 y Ejemplos Comparativos 10 y 11

- 35 Pilas de revestimiento simple de plata de acuerdo con la Tabla II se han depositado sobre un sustrato de vidrio de 3 mm de espesor. Las capas de óxido de silicio en los ejemplos 1 a 5 de acuerdo con la invención han sido depositadas mediante la PECVD de cátodo hueco, mientras que capas de óxido de silicio en los ejemplos

comparativos 10 y 11 no de acuerdo con la invención han sido depositadas por pulverización catódica con magnetrón. Otras capas de las pilas han sido depositadas por pulverización catódica con magnetrón.

5 La puntuación de la prueba de barrido (AB Barrido), turbidez (AB Turbidez), emisividad (AB E) y resistencia de la lámina (AB Rs [ $\Omega/\square$ ]) en muestras tratadas térmicamente (el tratamiento térmico se llevó a cabo a 730°C durante 3 min 15 s) se dan en la tabla, junto con el valor Delta E\* en reflexión sobre la cara de revestimiento.

10 Todos los ejemplos de acuerdo con la invención muestran buenos resultados en términos de resistencia a la abrasión, turbidez, emisividad y resistencia de la lámina después del tratamiento térmico. Además, muestran buenos resultados en términos de auto-compatibilidad, con Delta E\* inferior a 5,0, preferiblemente inferior a 3,0, más preferiblemente inferior a 2,0. Por el contrario, muestras que incorporan óxido de silicio depositado por magnetrón muestran al menos un valor para estas propiedades que es inaceptable (valores subrayados en la tabla).

Además, se midieron las propiedades siguientes en el ejemplo 1:

	Acristalamiento simple (SG)
TL antes   tras tratamiento térmico	86,5 %   90,4 %
RLc antes   tras tratamiento térmico	4,7 %   4,9 %
RLg antes   tras tratamiento térmico	5,1 %   5,2 %
Rs antes   tras tratamiento térmico	3,8 $\Omega/\square$   3,4 $\Omega/\square$

Ejemplos 6 a 8 y Ejemplos Comparativos 12 y 13

15 Pilas de revestimiento doble de plata de acuerdo con la Tabla III se han depositado sobre un sustrato de vidrio de 3 mm de espesor. Las capas de óxido de silicio en los ejemplos 6 a 8 de acuerdo con la invención han sido depositadas mediante la PECVD de cátodo hueco, mientras que capas de óxido de silicio en los ejemplos comparativos 12 y 13 no de acuerdo con la invención han sido depositadas por pulverización catódica con magnetrón. Otras capas de las pilas han sido depositadas por pulverización catódica con magnetrón.

20 La puntuación de la prueba de barrido (AB Barrido), turbidez (AB Turbidez), emisividad (AB E) y resistencia de la lámina (AB Rs [ $\Omega/\square$ ]) en muestras tratadas térmicamente (el tratamiento térmico se llevó a cabo a 730°C durante 4 min) se dan en la tabla.

25 Todos los ejemplos de acuerdo con la invención muestran buenos resultados en términos de resistencia a la abrasión, turbidez, emisividad y resistencia de la lámina después del tratamiento térmico. Por el contrario, muestras que incorporan óxido de silicio depositado por magnetrón muestran al menos un valor para estas propiedades que es inaceptable (valores subrayados en la tabla).

Además, se midieron las propiedades siguientes en el ejemplo 6:

	Acristalamiento simple (SG)
TL antes   tras tratamiento térmico	73 %   69,6 %
RLc antes   tras tratamiento térmico	6,8 %   6,4 %
RLg antes   tras tratamiento térmico	9 %   11,1 %
Rs antes   tras tratamiento térmico	2,8 $\Omega/\square$   2,4 $\Omega/\square$

Tabla I

	ZSO5	ZnO:Al	Ag	Ti	ZnO:Al	SiO2
ej.c.4	31,9	5	8,5	2,2	27	25,9
ej.c.5	42,6	6,7	8,5	2,4	29,7	31,4

	ZSO5	ZnO:Al	Ag	Ti	SiO2	ZnO:Al	Ag	Ti	ZnO:Al	SiO2
ej.c.6	30	5	9	1,8	90	20	10	2	-	30
ej.c.7	30	5	9	3	90	20	10	3	-	30
ej.c.8	30	5	9	2	90	20	10	2,5	20	20
ej.c.9	30	5	9	1,8	90	20	10	2,2	20	20

AB barrido	AB turb.	ABE	ABRs
5	0,99	0,14	4,7
2	1,13	0,13	5,2

AB barrido	AB turb.	ABE	ABRs
5	1,17	0,06	2,2
1	2,50	0,08	2,2
5	1,67	0,06	2,0
5	0,49	0,06	2,1

Tabla II

	ZSO5	ZnO:Al	Ag	AZO	ZnO:Al	SiO2
ej. 1	32	5	8,5	15	17	26
ej. 2	32	5	8,5	15	17	50
ej.c.10	32	5	8,5	15	17	26
ej.c.11	32	5	8,5	15	17	50

AB barrido	AB turb.	ABE	ABRs	Delta E*
1	0,11	0,08	3,4	1,4
2	0,12	0,08	3,0	2,7
4,5	0,47	0,09	3,5	5,0
4,5	0,25	0,08	3,4	8,3

	ZSO5	ZnO:Al	Ag	AZO	SiO2
ej. 3	32	5	8,5	32	26
ej. 4	32	5	8,5	15	75
ej. 5	32	5	8,5	15	100

AB barrido	AB turb.	ABE	ABRs	Delta E*
2	0,13	0,10	3,4	2,1
2,25	0,21	0,08	3,2	0,9
2	0,27	0,10	3,2	2,7

Tabla III

	ZSO5	ZnO:Al	Ag	AZO	ZnO:Al	SiO2	ZnO:Al	Ag	AZO	ZnO:Al	ZSO5
ej. 6	30	5	8,5	15	15	75	20	10	5	19	19
ej. 7	30	5	8,5	5	10	125	10	10	5	19	19
ej.c.12	30	5	8,5	15	15	75	20	10	5	19	19
ej.c.13	30	5	8,5	7,5	-	125	20	10	5	19	19

AB barrido	AB turb.	ABE	ABRs
2,25	0,10	0,06	2,4
2	0,28	0,09	3,0
4,5	1,09	0,03	3,1
4,75	0,57	0,07	3,5

	ZSO5	ZnO:Al	Ag	AZO	ZnO:Al	SiO2
ej.8	30	5	8,5	15	15	75

AB barrido	AB turb.	ABE	ABRs
2,25	0,37	0,06	2,2

## ES 2 642 767 T3

### Ejemplo 9

Las siguientes pilas de capas delgadas, de acuerdo con la invención, se han depositado sobre un sustrato de vidrio de 4 mm de espesor:

Vidrio	ZSO5	ZnO:Al (2% en peso)	Ag	AZO	ZSO5	SiO2
	42,5	3	7,9	3	32	20

- 5 Todos los revestimientos han sido depositados mediante pulverización catódica con magnetrón, excepto la capa de óxido de silicio que ha sido depositada por PECVD por microondas.

Las propiedades siguientes se midieron en el ejemplo 9, antes y después de un tratamiento térmico de 700°C durante 4 min. Además de ello, bajo examen a simple vista, el producto tratado térmicamente no ha mostrado turbidez o manchas inaceptables.

		Acrilamiento simple (SG)
TL antes   tras tratamiento térmico		89,8%   89,7 %
ε antes   tras tratamiento térmico		0,08   0,07
Color en transmisión antes   tras tratamiento térmico	L*	95,9   95,8
	a*	-1,1   -0,8
	b*	0,8   0,6
Color en cara de revestimiento de reflexión antes   tras tratamiento térmico	L*	24,8   26,5
	a*	-0,7   -1,8
	b*	-0,4   -0,1
Color en cara de vidrio de reflexión antes   tras tratamiento térmico	L*	26,5   27,4
	a*	-1,1   -1,9
	b*	-2,9   -3,1

10

### Ejemplo Comparativo 14

Una pila similar al ejemplo 9, pero sin SiO2 y, por lo tanto, no de acuerdo con la invención, se ha depositado sobre un sustrato de vidrio de 4 mm de espesor mediante pulverización catódica con magnetrón:

vidrio	ZSO5	ZnO:Al (2% en peso)	Ag	AZO	ZSO5
	40	3	7,5	3	38,3

- 15 Se compararon los rendimientos en diversas pruebas (descritas aquí más adelante) entre el ejemplo 9 y el ejemplo comparativo 14, mostrando el efecto ventajoso de la capa superior de PECVD SiO2 sobre la dureza del revestimiento:

## ES 2 642 767 T3

	Antes de tratamiento térmico		Después de tratamiento térmico	
	Ej. C.14	Ej.9	Ej. C.14	Ej.9
Prueba de lavado 1	1	1	-	-
Prueba de lavado 2	6	1	-	-
Ensayo Taber (seco)	6	2	2	1
Ensayo Taber (húmedo)	6	3	3	1

### Ejemplo 10

Las siguientes pilas de capas delgadas, de acuerdo con la invención, se han depositado sobre un sustrato de vidrio de 4 mm de espesor:

vidrio	TiO <sub>2</sub>	ZnO:Al (2% en peso)	Ag	AZO	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
	26,5	3	13,2	2	25	28

5

Todos los revestimientos han sido depositados mediante pulverización catódica con magnetrón, excepto la capa de óxido de silicio que ha sido depositada por PECVD por microondas.

### Ejemplo Comparativo 15

10 Una pila similar al ejemplo 10, pero sin SiO<sub>2</sub> y, por lo tanto, no de acuerdo con la invención, se ha depositado sobre un sustrato de vidrio de 4 mm de espesor mediante pulverización catódica con magnetrón:

vidrio	TiO <sub>2</sub>	ZnO:Al (2% en peso)	Ag	AZO	TiO <sub>2</sub>	ZSO <sub>5</sub>
	29,3	3	12,8	2	20	17

Se compararon los rendimientos con el ensayo AWRT (descrito aquí más adelante) entre el ejemplo 10 y el ejemplo comparativo 15, mostrando de nuevo el efecto ventajoso de la capa superior de PECVD SiO<sub>2</sub> sobre la dureza del revestimiento:

	Ej. C.15	Ej.10
AWRT (250)	7	8
AWRT (500)	5	9

15 Finalmente, muestras de acuerdo con el ejemplo 10 y el ejemplo comparativo 15 se sumergieron en disoluciones de pH diverso durante 5 minutos y luego se secaron. El color se midió antes y después de la inmersión y el secado, y se calculó un cambio de color  $\Delta E^*$ , demostrando el efecto ventajoso de la capa superior de PECVD SiO<sub>2</sub> sobre la resistencia química del revestimiento:

20

	$\Delta E^*$	$\Delta E^*$
	Ej. C.15	Ej.10
pH 2	2,1	0,1
pH 3,4	1,6	0,1
pH 5	0,4	0,1
pH 8	0,5	0,1
pH 12	0,7	0,1

#### Ensayo de barrido

- 5 El "Ensayo de barrido" o "Ensayo de barrido en húmedo" se utiliza para evaluar la resistencia del revestimiento a la erosión provocada por el restregado. Detalles completos de este ensayo se establecen en la norma ASTM D 2486 - 00. Muestras de vidrio revestido se sometieron al Método de Ensayo A. Las muestras se restregaron en húmedo (con agua desmineralizada), con un cepillo de cerdas, durante 1000 ciclos. Su degradación se observó después a simple vista y se comparó. Se asignó una puntuación entre 1 y 5, 1 significa no degradada y 5 significa muy degradada (eliminación completa del revestimiento).

#### Ensayo de lavado

- 10 El "Ensayo de lavado" se utiliza para evaluar la resistencia del revestimiento a la erosión provocada por el lavado. Se introduce una muestra cuadrada de 40 x 50 cm en una lavadora de vidrio industrial que funciona con agua desmineralizada. Mientras la válvula está en contacto con los cepillos giratorios, el movimiento hacia delante se detiene durante 60 s. En el ensayo 1, los cepillos se desconectan al mismo tiempo, mientras que en el ensayo 2 continúan girando. En ambos casos el agua sigue funcionando.
- 15 La degradación se observa a simple vista y se compara. Se asigna una puntuación entre 1 y 6, 1 significa no degradada y 6 significa muy degradada (eliminación total del revestimiento).

#### Ensayo Taber

- 20 El "ensayo Taber" es otro ensayo utilizado para evaluar la resistencia del revestimiento a la erosión provocada por la fricción. Una muestra cuadrada de 10 x 10 cm se mantiene sobre una placa de acero que gira a una velocidad de 65 a 75 rpm. Cada uno de dos brazos ponderados paralelos porta una rueda abrasiva específica girando libremente alrededor de un eje horizontal. Las ruedas están cubiertas por una banda de fieltro (de acuerdo con la norma DIN 68861, suministrada por Erichsen, fijada a las ruedas). Cada una de las ruedas se encuentra sobre la muestra a ensayar bajo el peso aplicado a cada uno de los brazos, que es una masa de 500 g. Las muestras pueden restregarse en húmedo (con agua desmineralizada) o en seco. La combinación de las ruedas abrasivas y la placa de soporte giratoria crea en la muestra una corona abrasiva, más o menos pronunciada, de acuerdo con la dureza del revestimiento. Se asigna una puntuación de 1 a 6 a cada una de las muestras que han sido sometidas al ensayo después de un total de 500 rotaciones, siendo 1 la mejor puntuación que muestra un revestimiento altamente resistente y 6 la puntuación más baja.

#### AWRT

- 30 El "Ensayo de restregado en húmedo automático" (AWRT) es de nuevo un ensayo utilizado para evaluar la resistencia del revestimiento a la erosión. Un pistón cubierto con un paño de algodón (referencia: CODE 40700004 suministrado por ADSOL) se pone en contacto con el revestimiento y oscila sobre la superficie. El pistón porta un peso para tener una fuerza de 33N que actúa sobre un dedo de 17 mm de diámetro. La abrasión del algodón sobre la superficie revestida dañará (eliminará) el revestimiento después de cierto número de ciclos. El ensayo se realiza durante 250 y 500 ciclos, a distancias separadas sobre la muestra. La muestra se observa bajo un cielo artificial para determinar si se pueden observar decoloraciones y/o arañazos en la muestra. La puntuación del AWRT se da en una escala de 1 a 10, siendo 10 la mejor puntuación, lo que indica un revestimiento altamente resistente.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Acristalamiento que comprende un sustrato transparente recubierto con una pila de capas delgadas que comprenden n capa(s) funcional(es) que reflejan radiación infrarroja y n + 1 capas dieléctricas, con  $n \geq 1$ , estando rodeadas cada una de las capas funcionales por capas dieléctricas, caracterizado por que al menos una capa dieléctrica por encima de una capa funcional comprende una capa que consiste esencialmente en óxido de silicio y por que la pila comprende una capa de barrera que, según se deposita, se basa en óxido de zinc por encima y está en contacto directo con cualquier capa funcional que tenga una capa de óxido de silicio en la capa dieléctrica directamente por encima de ella.
- 10 2. Acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la capa que consiste esencialmente en óxido de silicio tiene un espesor de más de 10 nm.
3. Acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que la pila comprende una capa de barrera basada en óxido de zinc por encima y en contacto directo con cualquier capa funcional.
4. Acristalamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la o las capas de barrera consiste (consisten) en óxido de zinc, opcionalmente impurificado con aluminio.
- 15 5. Acristalamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la o las capas de barrera tiene (tienen) un espesor de como máximo 35 nm, preferiblemente entre 1 y 25 nm.
6. Acristalamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la primera capa dieléctrica que parte del sustrato comprende una capa de un óxido en contacto directo con el sustrato.
- 20 7. Acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que la capa de un óxido que está en contacto directo con el sustrato es una capa de óxido mixto de zinc-estaño o una capa de óxido de titanio.
8. Acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 6 o la reivindicación 7, caracterizado por que la capa de un óxido que están en contacto directo con el sustrato tiene un espesor de al menos 10 nm.
9. Acristalamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa funcional que refleja radiación infrarroja es una capa basada en plata.
- 25 10. Acristalamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que cada una de las capas dieléctricas debajo de una capa funcional comprende una capa basada en óxido de zinc, directamente en contacto con dicha capa funcional.
11. Acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que la capa basada en óxido de zinc tiene un espesor de como máximo 15 nm, preferiblemente entre 1 y 10 nm.
- 30 12. Acristalamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que al menos una capa dieléctrica por encima de una capa funcional comprende, entre una capa de barrera basada en óxido de zinc y una capa que consiste esencialmente en óxido de silicio, al menos una capa de un óxido de metal diferente de la capa de barrera y de la capa que consiste esencialmente en óxido de silicio.
- 35 13. Acristalamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la última capa dieléctrica comprende, entre una capa de barrera basada en óxido de zinc y una capa que consiste esencialmente en óxido de silicio, al menos una capa de óxido mixto de zinc-estaño o de óxido de titanio.
14. Acristalamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa que consiste esencialmente en óxido de silicio se obtiene mediante deposición química de vapor asistida por plasma (PECVD).
- 40 15. Acristalamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa que consiste esencialmente en óxido de silicio tiene un coeficiente de extinción a una longitud de onda de 632

nm por debajo de  $1E-4$ , un índice de refracción de al menos 1,466 y un contenido de carbono de como máximo 3% at.

- 5 16. Procedimiento de revestimiento de un sustrato transparente con una pila de capas delgadas que comprenden  $n$  capa(s) funcional(es) que refleja radiación infrarroja y  $n + 1$  capas dieléctricas, siendo  $n \geq 1$ , estando cada una de las capas funcionales rodeada por capas dieléctricas, caracterizado por que comprende depositar una capa que consiste esencialmente en óxido de silicio por deposición química de vapor asistida por plasma (PECVD) como parte de al menos una capa dieléctrica por encima de una capa funcional y depositar una capa de barrera a base de óxido de zinc por encima y en contacto directo con cualquier capa funcional que tenga una capa de óxido de silicio en el dieléctrico directamente encima de ella.
- 10 17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado por que la deposición de la capa que consiste esencialmente en óxido de silicio se realiza mediante PECVD a baja presión.
18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16 o la reivindicación 17, caracterizado por que la deposición de la capa que consiste esencialmente en óxido de silicio se realiza mediante PECVD utilizando una fuente de microondas, una fuente de cátodo hueco o una fuente de plasma de doble haz.
- 15 19. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, caracterizado por que la deposición de las capas delgadas de la pila distintas de la distintas de la capa que consiste esencialmente en óxido de silicio, se realiza mediante pulverización catódica con magnetrón.