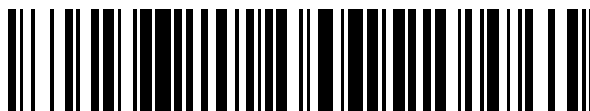


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 800**

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/EP2014/061093**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2014 WO14191472**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2014 E 14730467 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 3004015**

54 Título: **Acrilamiento de baja emisividad**

30 Prioridad:

**30.05.2013 BE 201300384**

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

**20.11.2017**

73 Titular/es:

**AGC GLASS EUROPE (100.0%)  
Avenue Jean Monnet, 4  
1348 Louvain-La-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

**BAUDOIN, ANNE-CHRISTINE;  
MAHIEU, STIJN;  
DEPAUW, JEAN-MICHEL;  
PURWINS, MICHAEL;  
MATHIEU, ERIC;  
WEIS, HANSJOERG y  
MÖNNEKES, JÖRG**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 642 800 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

Acrilamiento de baja emisividad

- 5 La presente invención se refiere a sistemas de acrilamiento de baja emisividad, es decir sistemas de acrilamiento que tienen la propiedad de reflejar la radiación infrarroja emitida, por ejemplo, por el interior de edificios, limitando por tanto las pérdidas de calor. Tales sistemas de acrilamiento pueden incorporarse a ventanas de edificios o usarse en el campo del acrilamiento de automóviles.
- 10 La demanda de tales sistemas de acrilamiento está asociada a menudo a la de la provisión de una transmisión de luz tan alta como sea posible. Los dos requisitos de baja emisividad y alta transmisión conducen normalmente a soluciones opuestas en términos de estructura. Es necesario hacer compromisos que son difíciles de poner en práctica.
- 15 La práctica más habitual es proporcionar sistemas de capas delgadas que comprenden una o más capas capaces de reflejar radiación infrarroja. Los sistemas de este tipo se componen generalmente de capas de metal, en particular capas de plata con un grosor de algunos nanómetros. Las capas tienen que ser suficientemente delgadas para que la transmisión de luz visible no se reduzca de manera demasiado significativa. El grosor también tiene que ser suficiente para dificultar la transmisión de rayos infrarrojos, determinando el grosor directamente la fracción de
- 20 los mismos que se refleja de manera efectiva.

Los sistemas aplicados a las unidades de acrilamiento tienen que cumplir al mismo tiempo otras condiciones. En primer lugar, es necesario proteger las capas reflectantes de metal frente a cualquier ataque químico o mecánico al que puedan exponerse. Las capas de metal se depositan habitualmente sobre el sustrato de vidrio por medio de

25 técnicas de deposición a vacío tales como pulverización catódica asistida por campo magnético, denominada más habitualmente "pulverización por magnetron". Las capas obtenidas mediante estas técnicas proporcionan la ventaja de proporcionar una uniformidad sustancial de composición, grosor y condición superficial. Sin embargo, son muy frágiles y tienen que protegerse mediante capas adicionales. Se usan capas dieléctricas transparentes de óxidos y/u nitruros metálicos o también mezclas de los mismos de una manera completamente tradicional para proporcionar la

30 resistencia requerida. Las capas dieléctricas transparentes son necesarias adicionalmente para aumentar la transmisión de luz del sistema y para ajustar su color funcionando como resonador óptico.

Al mismo tiempo, las capas de metal también tienen que protegerse frente a cualquier difusión posible desde el sustrato que modifique de manera adversa las propiedades de la capa de metal reflectante. La naturaleza de las

35 capas dieléctricas ubicadas entre el sustrato y la capa de metal es a menudo la misma que la de las capas ubicadas por encima de esta misma capa de metal. Éstos son óxidos y/u nitruros metálicos.

Tradicionalmente, la secuencia de capas es tal como sigue:

- 40 vidrio / dieléctrico I / metal / dieléctrico II.

Los dieléctricos más usados son en particular ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,... Estas capas dieléctricas proporcionan diversas propiedades ópticas y también se distinguen por sus condiciones de producción industrial.

- 45 Tal como se ha indicado anteriormente, las capas de metal son las que determinan la emisividad del conjunto. Aunque se especifican diferentes metales en la bibliografía técnica, prácticamente todos los productos existentes usan capas a base de plata como metal reflectante. De hecho, esto representa el mejor compromiso en términos de reflexión infrarroja y transparencia a los rayos en los rangos de longitud de onda visible y de neutralidad de color en la transmisión y la reflexión.

50 Las estructuras más habituales incluyen además una capa particular entre el metal y el dieléctrico externo, y la función de esta capa es proteger el metal en particular durante la deposición de la capa de este dieléctrico. De hecho, la formación de este dieléctrico se lleva a cabo lo más frecuentemente de una manera denominada "reactiva". En estos métodos, el dieléctrico (óxido o nitruro) se forma en el mismo instante de la deposición por el

55 vapor de metal emitido mediante bombardeo de un cátodo metálico que reacciona con la atmósfera a una presión muy reducida, en la que tiene lugar esta deposición, que para un óxido es una atmósfera de oxígeno o una atmósfera de una mezcla de gases que contienen oxígeno. En estas condiciones, la capa de metal depositada está en contacto con esta atmósfera y puede deteriorarse en particular como resultado de la alta reactividad del plasma.

- 60 Para proteger frente a este deterioro, habitualmente se deposita una denominada barrera o capa sacrificial directamente sobre la capa de metal que refleja los rayos infrarrojos. Ésta es una capa de metal o parcialmente oxidada de grosor muy pequeño, y su función es reaccionar con los constituyentes de la atmósfera que pueden provocar el deterioro de la capa de metal que refleja los rayos infrarrojos. La capa de barrera se selecciona cuidadosamente con respecto tanto a su naturaleza como a su grosor. No se pretende en sí mismo que afecte a la
- 65 reflexión de radiación infrarroja, sino que reaccione con la atmósfera, en la que se lleva a cabo la deposición dieléctrica de las capas depositadas tras la deposición de la capa de metal que refleja los rayos infrarrojos. Para

impedir que reduzca significativamente la transmisión de luz, es importante garantizar no sólo que la capa de barrera sea tan delgada como sea posible, sino que también se transforme casi completamente en dieléctrico transparente durante su deposición o las operaciones de deposición antes de su propia deposición.

5 Por consiguiente, los sistemas tradicionales tienen la siguiente secuencia de capas:

vidrio / dieléctrico I / metal / barrera / dieléctrico II.

10 Cuando sea aplicable, el uso de diapas cerámicas en lugar de diapas metálicas impide que tenga que llevarse a cabo una deposición reactiva. En otras palabras, la deposición de óxido puede llevarse a cabo en una atmósfera esencialmente inerte (generalmente por debajo del 10% de oxígeno), evitando por tanto el riesgo de oxidación de la capa de plata depositada previamente. Si esto ocurre, es posible formar una pila de capas sin una capa de barrera encima de la plata.

15 Estos sistemas de acristalamiento de baja emisividad se montan generalmente como múltiples unidades de acristalamiento tales como unidades de acristalamiento dobles o triples o incluso como unidades de acristalamiento laminadas, en las que la lámina de vidrio que porta la pila de recubrimiento se combina con una o más de otras láminas de vidrio con o sin recubrimiento, estando la pila de múltiples capas de baja emisividad en contacto con el espacio interno entre las láminas de vidrio en el caso de múltiples unidades de acristalamiento, o en contacto con el adhesivo entre capas de la unidad laminada en el caso de unidades de acristalamiento laminadas.

20 En algunos casos, una operación para reforzar mecánicamente el acristalamiento, tal como insensibilización térmica de la lámina o láminas de vidrio, se vuelve necesaria para mejorar la resistencia a tensiones mecánicas. Para aplicaciones particulares, también puede volverse necesario proporcionar a las láminas de vidrio una curvatura más o menos compleja por medio de una operación de flexión a alta temperatura. En los procesos de producción y conformación de sistemas de acristalamiento hay ciertas ventajas para llevar a cabo estas operaciones de tratamiento térmico sobre el sustrato ya recubierto en lugar de recubrir un sustrato ya tratado. Estas operaciones se llevan a cabo a una temperatura relativamente alta, que es la temperatura a la que la capa funcional a base de material reflectante infrarrojo, por ejemplo a base de plata, tiende a deteriorarse y perder sus propiedades ópticas y propiedades en relación con la radiación infrarroja. Estos tratamientos térmicos consisten en particular en calentar la lámina de vidrio hasta una temperatura mayor de 560°C en aire, por ejemplo entre 560°C y 700°C, y en particular alrededor de 640°C a 670°C, durante un periodo de aproximadamente 3, 4, 6, 8, 10, 12 o incluso 15 minutos, dependiendo del tipo de tratamiento y el grosor de la lámina. En el caso de un tratamiento de flexión, la lámina de vidrio puede flexionarse entonces para dar la forma deseada. El tratamiento de insensibilización consiste entonces en enfriar abruptamente la superficie de la lámina de vidrio plana o flexionada mediante chorros de aire o fluido de enfriamiento para obtener un refuerzo mecánico de la lámina.

25 Por tanto, en el caso en el que la lámina de vidrio recubierta tenga que experimentar un tratamiento térmico, tienen que tomarse precauciones bastante específicas para formar una estructura de recubrimiento que pueda resistir a una insensibilización térmica y/o un tratamiento de flexión, denominada en ocasiones a continuación en el presente documento con el término "temperable", sin perder las propiedades ópticas y/o de energía para las que se ha creado. En particular, los materiales dieléctricos usados para formar los recubrimientos dieléctricos tienen que resistir las altas temperaturas del tratamiento térmico sin presentar ninguna modificación estructural adversa. Ejemplos de materiales particularmente adecuados para este uso son óxido mixto de cinc-estaño, nitruro de silicio y nitruro de aluminio. También es necesario garantizar que las capas funcionales, por ejemplo capas a base de plata, no se oxiden durante el transcurso del tratamiento, por ejemplo garantizando que en el momento de tratamiento haya capas de barrera que sean capaces o bien de oxidarse en lugar de la plata atrapando el oxígeno libre o bien bloqueando el oxígeno libre que migra hacia la plata durante el tratamiento térmico.

30 Además, la formación de estos conjuntos de capas también tiene que dar como resultado colores satisfactorios tanto en la reflexión como en la transmisión, tendiendo la demanda hacia la neutralidad más completa posible. La dificultad es combinar los requisitos colorimétricos con los asociados con las condiciones de "base": alta transmisión de luz, emisividad muy baja, capacidad para resistir el tratamiento térmico, todas al mismo tiempo.

35 Otro requisito que tiene que tenerse en cuenta cada vez más resulta del hecho de que productos que no se han tratado térmicamente y otros que se han tratado térmicamente tienen que combinarse en ocasiones entre sí para la misma aplicación, por ejemplo dentro de la misma fachada de edificio. Por consiguiente, previamente era necesario desarrollar y producir dos tipos de pilas de capas de baja emisividad en paralelo, uno para unidades de acristalamiento no insensibilizadas y el otro para unidades de acristalamiento previstas para su insensibilización o flexión, y esto es complicado tanto en términos de investigación y desarrollo como en la gestión de reservas de producción en particular. Dado que entonces se han desarrollado denominadas pilas de recubrimiento "autocompatibilizables" que cambian muy poco en sus propiedades, en particular sus propiedades ópticas y energéticas, para el caso en el que el sustrato se somete a un tipo de insensibilización o de flexión de tratamiento térmico.

65

Además, aunque se conocen ampliamente los principios que rigen las propiedades ópticas de los materiales que forman las capas, una dificultad adicional radica en los métodos de producción de estas unidades de acristalamiento. Las condiciones de deposición y en particular la velocidad de deposición dependen de la naturaleza de los materiales considerados. La velocidad de deposición tiene que ser suficiente para una producción industrial económicamente aceptable. Depende de múltiples factores que garantizan la estabilidad de función a lo largo del tiempo y por toda la superficie de la lámina y la ausencia de defectos en el recubrimiento.

Se han propuesto varias soluciones para cumplir estos requisitos diversos, pero ninguna solución ha proporcionado una unidad de acristalamiento realmente satisfactoria que permita cumplir con los requisitos de estas nuevas demandas.

El documento EP 1 140 721 describe pilas de recubrimiento de capas de baja emisividad a base de plata del tipo vidrio / dieléctrico I / Ag / AZO / dieléctrico II, en las que, entre otros, el primer dieléctrico incluye una capa inferior de óxido mixto de cinc-estaño y una capa superior de óxido de cinc, y el segundo dieléctrico es de óxido mixto de cinc-estaño. El documento EP 1 140 721 da a entender que las pilas de recubrimiento que describe pueden tratarse térmicamente y que sólo presentan ligeras variaciones en sus propiedades ópticas tras el tratamiento térmico. Sin embargo, se ha mostrado que tras el tratamiento térmico aparecieron una turbidez y manchas inaceptables en capas de este tipo (véase el ejemplo comparativo 1 descrito más adelante).

El documento WO 2007/080428 ya ha indicado esta desventaja y ha pretendido resolverla. Para conseguir esto, ha propuesto un primer dieléctrico que comprende al menos tres capas; por orden empezando desde el vidrio: (oxi)nitruro de aluminio / óxido de estaño u óxido mixto de cinc-estaño / óxido de cinc, y un segundo dieléctrico que comprende al menos dos capas: una capa principal de óxido mixto de cinc-estaño y una capa final protectora fina con un grosor de menos de 10 nm. Sin embargo, esta solución tiene un fallo no despreciable: la estabilidad química de este producto antes del tratamiento térmico no es suficiente (véanse los ejemplos comparativos 2 y 3 descritos más adelante). Por tanto, dado que estas capas tienen que poder usarse sin un tratamiento térmico posterior o si no almacenarse y posiblemente transportarse en ocasiones durante mucho tiempo antes de someterse a un tratamiento térmico, su resistencia al envejecimiento antes del tratamiento térmico tiene que ser adecuada.

Por tanto, el propósito de la invención es buscar el desarrollo de un nuevo tipo de pila de capas de baja emisividad delgadas que sea eficaz en términos de propiedades ópticas y energéticas y que conserve estos niveles de rendimiento si se somete entonces a un tipo de insensibilización o de flexión de tratamiento térmico o no.

Se usa la siguiente información en la presente invención:

- Transmisión de luz (LT, *light transmission*) es el porcentaje de flujo de luz incidente, iluminante D65/2°, transmitido por el acristalamiento.
- Reflexión de luz (LR, *light reflection*) es el porcentaje de flujo de luz incidente, iluminante D65/2°, reflejado por el acristalamiento. Puede medirse desde el lado de capa (LRc) o el lado de sustrato (LRg).
- Transmisión de energía (ET, *energy transmission*) es el porcentaje de radiación de energía incidente transmitido por el acristalamiento calculado según la norma EN410.
- Reflexión de energía (ER, *energy reflection*) es el porcentaje de radiación de energía incidente reflejado por el acristalamiento calculado según la norma EN410. Puede medirse en el lado externo del edificio o vehículo (ERext) o el lado interno del edificio o vehículo (ERint).
- Factor solar (SF, *solar factor*, o g) es el porcentaje de radiación de energía incidente que se transmite directamente por el acristalamiento, por un lado, y que se absorbe por el mismo, radiada entonces en el sentido opuesto a la fuente de energía en relación con el acristalamiento. En este caso se calcula según la norma EN410.
- El valor U (coeficiente k) y la emisividad ( $\epsilon$ ) se calculan según las normas EN673 e ISO 10292.
- Los valores CIELAB 1976 ( $L^*a^*b^*$ ) se usan para definir los tonos. Se miden con iluminante D65/10°.
- $\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$  representa la variación de tono durante el tratamiento térmico, es decir la diferencia entre los colores antes y después del tratamiento térmico.
- La resistencia por cuadrado ( $R^2$ ) ("resistencia de lámina"), expresada en ohmios por cuadrado ( $\Omega/\square$ ), mide la resistencia eléctrica de películas delgadas.
- Cuando se hace referencia a los valores como "en el intervalo de entre a y b", pueden ser iguales a a o b.

- La colocación de la pila de capas en una estructura de acristalamiento múltiple viene dada según la numeración secuencial clásica de las caras de una unidad de acristalamiento, estando la cara 1 en el exterior del edificio o vehículo y la cara 4 (en el caso de una unidad de acristalamiento doble) o la cara 6 (en el caso de una unidad de acristalamiento triple) en el interior.
- Cuando se hace referencia a las capas de nitruro de silicio u óxido de silicio en el presente documento, debe entenderse que las capas también pueden incorporar una pequeña cantidad de aluminio, tal como se conoce ampliamente en la técnica de recubrimientos pulverizados por magnetrón. Tal aluminio se incluye como agente dopante, generalmente en una cantidad del 10% en peso como máximo.
- Con fines de claridad, cuando se usan términos como “por debajo”, “por encima”, “inferior”, “superior”, “primero” o “último” en el presente documento, es siempre en el contexto de una secuencia de capas empezando desde el vidrio por debajo, yendo hacia arriba, más lejos del vidrio. Tales secuencias pueden comprender capas intermedias adicionales, entre las capas definidas, excepto cuando se especifica un contacto directo.

La presente invención se refiere a una unidad de acristalamiento según la reivindicación 1 y las reivindicaciones dependientes presentan realizaciones preferidas.

La invención se refiere a una unidad de acristalamiento que comprende un sustrato transparente dotado de una pila de capas delgadas que comprende, por orden empezando desde el sustrato, un primer recubrimiento dieléctrico, una capa funcional que refleja radiación infrarroja, una capa de barrera superpuesta directamente sobre la capa funcional y un segundo recubrimiento dieléctrico, y que comprende sólo una única capa funcional. De hecho, la presente invención no se refiere a otros tipos de pilas de protección solar de estructuras ampliamente conocidas que comprenden dos o tres capas funcionales que reflejan radiación infrarroja. El acristalamiento según la invención se caracteriza porque (i) el primer recubrimiento dieléctrico comprende una capa hecha de un óxido, en contacto directo con el sustrato, (ii) la capa de barrera es a base de óxido de cinc o consiste en un óxido de indio dopado posiblemente con estaño y (iii) el segundo recubrimiento dieléctrico comprende, por orden, una capa hecha de un óxido con un grosor mayor de 5 nm y una capa hecha de un nitruro de silicio con un grosor mayor de 10 nm.

Debido a la selección particular de capas de la pila de recubrimiento y principalmente debido a la combinación de la presencia de una capa hecha de un óxido en contacto directo con el sustrato y de una capa adecuada de nitruro de silicio en el segundo recubrimiento dieléctrico, tales unidades de acristalamiento pueden por tanto proporcionar las siguientes ventajas (lamina en una lámina de vidrio flotado sódico-cálcico transparente de 4 mm de grosor convencional incorporada en una unidad de acristalamiento doble con otra lámina de vidrio flotado sódico-cálcico transparente de 4 mm de grosor convencional, espacio entre láminas de vidrio de 15 mm lleno al 90% con argón, pila de capas en la posición 3):

- una alta transmisión de luz ( $LT \geq 73\%$ ) al mismo tiempo que una baja emisividad ( $\epsilon \leq 0,074$  o  $\epsilon \leq 0,044$ , preferiblemente  $\epsilon \leq 0,024$ ) para limitar las pérdidas de calor;
- un factor solar no demasiado bajo (SF o g de entre el 50% y el 65% o incluso del 70%) que permite que la radiación de energía solar pase a través para beneficiarse por tanto de energía libre en invierno;
- una propiedad aislante que permite alcanzar un valor  $U \leq 1,2 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$  o  $U \leq 1,1 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ , preferiblemente  $U \leq 1,0 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ ;
- una neutralidad de tono en la transmisión y en la reflexión, ya sea en un acristalamiento sencillo o acristalamiento múltiple, con valores preferidos en el acristalamiento sencillo:
 

|   |                       |                        |                       |
|---|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| en la transmisión:                        | $91 \leq L^* \leq 99$ | $-5 \leq a^* \leq +5$  | $-6 \leq b^* \leq +6$ |
| en la reflexión de lado de recubrimiento: | $22 \leq L^* \leq 43$ | $-6 \leq a^* \leq +10$ | $-18 \leq b^* \leq 0$ |
| en la reflexión de lado de sustrato:      | $23 \leq L^* \leq 45$ | $-6 \leq a^* \leq +8$  | $-16 \leq b^* \leq 0$ |
- la posibilidad de tratarse térmicamente, siendo el recubrimiento resistente a las altas temperaturas, o de usarse sin tratamiento térmico;
- un aspecto estético sin defecto, con una turbidez extremadamente limitada o incluso inexistente sin o tras el tratamiento térmico, y la ausencia de manchas inaceptables tras el tratamiento térmico;
- la conservación de propiedades ópticas y energéticas prácticamente invariables tras el tratamiento térmico que permite el uso de productos que se han tratado térmicamente o no, unos junto a otros (“autocompatibilización”): ninguno o poco cambio de color en la transmisión y en la reflexión ( $\Delta E^* \leq 8$ , preferiblemente  $\leq 5$ , más preferiblemente  $\leq 2$ ) y/o ninguno o poco cambio en los valores de transmisión y de reflexión de luz y de energía ( $\Delta = |$  (valor antes del tratamiento térmico) - (valor tras el tratamiento térmico)  $|$

$\leq 5$ , preferiblemente  $\leq 3$ , más preferiblemente  $\leq 1$ ), en el acristalamiento sencillo y/o en el acristalamiento múltiple.

- 5     ▪ una estabilidad química adecuada para su uso sin tratamiento térmico o durante el intervalo de tiempo antes del tratamiento térmico, y en particular un resultado de la prueba Cleveland según la norma ISO 6270-1:1998 (exposición a vapores húmedos que proceden de un depósito de agua desmineralizada calentada hasta 50°C) no produciendo un cambio de coloración visible a simple vista tras 1 día, preferiblemente tras 3 días.

10 Los inventores han encontrado de hecho que no sólo era esencial tener una capa hecha de un óxido (y no, como en muchas pilas de recubrimiento conocidas, un nitruro tal como nitruro de aluminio o silicio) en contacto directo con el sustrato en particular para garantizar la estabilidad química del producto que no se ha tratado térmicamente, sino también esencial para tener una capa de nitruro de silicio de grosor adecuado, que se ha determinado que es de más de 10 nm, sobre una capa de óxido de grosor no insignificante, que se ha determinado que es de más de 5 nm, en el segundo recubrimiento dieléctrico, además de una capa de barrera a base de óxido de cinc o consiste en un óxido de indio dopado posiblemente con estaño, en particular para la autocompatibilización y ausencia de defecto tras el tratamiento térmico.

20 Por tanto, el primer dieléctrico comprende una capa hecha de un óxido, como capa única o como la capa más inferior. Ventajosamente, esta capa hecha de un óxido, que está en contacto directo con el sustrato, es una capa de un óxido de al menos un elemento seleccionado de Zn, Sn, Ti y Zr. Es preferiblemente una capa de óxido mixto de cinc-estaño, más preferiblemente una capa de óxido mixto de cinc-estaño, en la que la proporción de cinc-estaño está próxima al 50-50% en peso ( $Zn_2SnO_4$ ), por ejemplo el 52-48% en peso. El óxido mixto de cinc-estaño puede ser ventajoso porque tiene una buena velocidad de deposición en comparación, por ejemplo, con  $SiO_2$  o  $Al_2O_3$ , y/o porque tiene una buena estabilidad en comparación, por ejemplo, con óxido de bismuto o ZnO puro. Además, puede ser ventajoso porque tiene una menor tendencia a generar turbidez tras el tratamiento térmico de la pila en comparación, por ejemplo, con óxidos de Ti o Zr. La capa hecha de un óxido en contacto directo con el sustrato tiene ventajosamente un grosor de al menos 5 nm, preferiblemente al menos 8 nm, más preferiblemente al menos 10 nm. Estos valores de grosor mínimo permiten, entre otros, garantizar la estabilidad química del producto que no se ha tratado térmicamente así como garantizar la resistencia al tratamiento térmico.

30 Como la capa más superior directamente en contacto con la capa funcional, el primer recubrimiento dieléctrico puede comprender también ventajosamente una capa a base de óxido de cinc, denominada en ocasiones capa "de nucleación" o "de humectación", que ayuda al crecimiento de la plata encima de la misma. Esta capa a base de óxido de cinc puede consistir en óxido de cinc o posiblemente estar dopada con otros metales, por ejemplo aluminio, en una proporción generalmente del 10% en peso como máximo, preferiblemente alrededor del 2% en peso. Preferiblemente tiene un grosor de 15 nm como máximo, preferiblemente en el intervalo de entre 1,5 y 10 nm, más preferiblemente entre 2 y 8 nm.

40 El primer recubrimiento dieléctrico pueden comprender adicionalmente una o más de otras capas entre la capa hecha de un óxido en contacto directo con el sustrato y la posible capa a base de óxido de cinc en contacto con la capa funcional: por ejemplo, una o más capas de material dieléctrico hecho de óxido, nitruro u oxinitruro de metal, preferiblemente ZnO,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $ZrO_2$ , óxido mixto de cinc-estaño u óxido mixto de titanio-circonio.

45 Ventajosamente, el primer recubrimiento dieléctrico puede comprender un material dieléctrico con un índice de refracción superior a 2,2, ya sea como capa de óxido en contacto directo con el sustrato o por encima de este último. Este tipo de material puede de hecho permitir que se aumente adicionalmente la transmisión de luz del acristalamiento. Es preferiblemente un óxido de al menos un elemento seleccionado de Ti, Nb y Zr, más preferiblemente óxido mixto de titanio-circonio, por ejemplo en una razón en peso de Ti/Zr próxima a 65/35.

50 El primer recubrimiento dieléctrico tiene preferiblemente un grosor de al menos 10 nm o al menos 15 nm, más preferiblemente al menos 20 nm o al menos 25 nm. Su grosor es preferiblemente de 55 nm como máximo o 50 nm como máximo, más preferiblemente de 45 nm como máximo o 40 nm como máximo.

55 La capa funcional que refleja radiación infrarroja es preferiblemente una capa a base de plata que puede consistir en plata o posiblemente estar dopada con paladio u oro, por ejemplo, en una proporción del 5% en peso como máximo, preferiblemente de alrededor del 1% en peso. La incorporación de una pequeña cantidad de agente dopante en la capa a base de plata puede mejorar la estabilidad química de la pila. La capa funcional tiene ventajosamente un grosor de al menos 6 nm o al menos 8 nm, preferiblemente al menos 10 nm. Su grosor es preferiblemente de 18 nm como máximo o 16 nm como máximo, más preferiblemente de 15 nm como máximo o 14 nm como máximo. Estos intervalos de grosor pueden permitir que se consiga la función de baja emisividad deseada al tiempo que se conserva una buena transmisión de luz.

65 Según la invención, la pila comprende una capa de barrera superpuesta directamente sobre la capa funcional, es decir por encima de y en contacto directo con dicha capa funcional. La capa de barrera es o bien a base de óxido de cinc (es decir que comprende Zn en una cantidad de al menos el 50% atómico, preferiblemente al menos el 60%

atómico, más preferiblemente al menos el 70% atómico, todavía más preferiblemente al menos el 80% atómico, de la parte metálica del óxido), o bien consiste en un óxido de indio dopado posiblemente con estaño. Más preferiblemente, dicha barrera consiste en un óxido de cinc dopado posiblemente con aluminio o en un óxido de indio dopado posiblemente con estaño. Todavía más preferiblemente, la capa de barrera es una capa de ZnO puro (denominado iZnO) o una capa de óxido de cinc dopado con aluminio (denominado AZO) en una proporción del 10% en peso como máximo, preferiblemente de alrededor del 2% en peso. Preferiblemente tiene un grosor de 20 nm como máximo o 18 nm como máximo, preferiblemente en el intervalo de entre 1 y 18 nm o entre 2 y 18 nm, más preferiblemente entre 3 y 18 nm.

El segundo recubrimiento dieléctrico según la invención comprende, por orden todavía empezando desde el sustrato: una capa hecha de un óxido distinto de óxido de silicio con un grosor mayor de 5 nm y una capa hecha de un nitruro de silicio o un óxido de silicio con un grosor mayor de 10 nm.

La capa hecha de un óxido distinto de óxido de silicio con un grosor mayor de 5 nm es preferiblemente una capa de óxido de al menos un elemento seleccionado de Zn, Sn, Ti y Zr. Es preferiblemente una capa de óxido mixto de cinc-estaño, más preferiblemente una capa de óxido mixto de cinc-estaño, en la que la proporción de cinc-estaño es próxima al 50-50% en peso ( $Zn_2SnO_4$ ), por ejemplo el 52-48% en peso. Preferiblemente tiene un grosor de al menos 8 nm o al menos 10 nm, más preferiblemente al menos 14 nm o al menos 16 nm. Su grosor es preferiblemente 40 nm como máximo o 35 nm como máximo, más preferiblemente de 30 nm como máximo o 28 nm como máximo.

Por encima de esta capa de óxido, pero no necesariamente en contacto directo con la misma, es la capa hecha de un nitruro de silicio o un óxido de silicio. Tiene un grosor de al menos 14 nm, más preferiblemente al menos 15 nm o al menos 16 nm. Su grosor es preferiblemente de 30 nm como máximo o 28 nm como máximo, más preferiblemente de 25 nm como máximo o 22 nm como máximo. Generalmente se prefiere nitruro de silicio al óxido de silicio, dado que puede ser más fácil de depositar industrialmente mediante pulverización por magnetrón y porque puede proporcionar en el último dieléctrico una mejor estabilidad mecánica y una mejor resistencia al tratamiento térmico que un óxido de silicio. Esta capa de nitruro de silicio puede ser la última capa de la pila de recubrimiento.

Ventajosamente, el segundo recubrimiento dieléctrico puede comprender una capa superior protectora que forma la última capa de la pila de recubrimiento. Ésta consiste preferiblemente en un óxido u óxido subestequiométrico de al menos un elemento seleccionado de Ti y Zr, más preferiblemente en un óxido mixto de titanio-circonio, por ejemplo en una razón en peso de Ti/Zr próxima a 65/35. Una capa de este tipo puede mejorar la estabilidad química y/o mecánica del acristalamiento. Además, pueden tener un impacto positivo sobre el  $\Delta E^*$  en la reflexión del acristalamiento en el lado externo del edificio o vehículo. Esta capa superior protectora tiene preferiblemente un grosor de al menos 2 nm, más preferiblemente de al menos 3 nm. Su grosor es preferiblemente de 15 nm como máximo o 12 nm como máximo, más preferiblemente de 10 nm como máximo o 9 nm como máximo.

El segundo recubrimiento dieléctrico pueden comprender adicionalmente una o más de otras capas por debajo de la capa hecha de un óxido con un grosor mayor de 5 nm, entre la última y la capa hecha de un nitruro de silicio con un grosor mayor de 10 nm, o por encima de la capa hecha de un nitruro de silicio con un grosor mayor de 10 nm: por ejemplo, una o más capas de material dieléctrico hecho de óxido, nitruro u oxinitruro de metal, preferiblemente ZnO,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $ZrO_2$ , óxido mixto de cinc-estaño u óxido mixto de titanio-circonio.

Ventajosamente, el segundo recubrimiento dieléctrico puede comprender un material dieléctrico con un índice de refracción superior a 2,2, ya sea como capa hecha de un óxido con un grosor mayor de 5 nm o formando otra capa distinta. Este tipo de material puede permitir de hecho que se aumente adicionalmente la transmisión de luz del acristalamiento. Es preferiblemente un óxido de al menos un elemento seleccionado de Ti, Nb y Zr, más preferiblemente óxido mixto de titanio-circonio, por ejemplo en una razón en peso de Ti/Zr próxima a 65/35.

El segundo recubrimiento dieléctrico tiene preferiblemente un grosor de al menos 25 nm o al menos 28 nm, más preferiblemente de al menos 30 nm o al menos 35 nm. Su grosor es preferiblemente de 75 nm como máximo, 70 nm como máximo o 65 nm como máximo, más preferiblemente de 60 nm como máximo o 55 nm como máximo.

En determinadas realizaciones de la invención la pila de capas delgadas comprende al menos o consiste en, por orden empezando desde el sustrato:

- (i) una capa de óxido mixto de cinc-estaño con un grosor en el intervalo de entre 27 y 45 nm,
- (ii) una capa de óxido de cinc, posiblemente dopado, con un grosor en el intervalo de entre 2 y 8 nm,
- (iii) una capa funcional a base de plata con un grosor en el intervalo de entre 8 y 16 nm,
- (iv) una capa de barrera de óxido de cinc, dopado posiblemente con aluminio, con un grosor en el intervalo de entre 1 y 18 nm,
- (v) una capa de óxido mixto de cinc-estaño con un grosor en el intervalo de entre 14 y 30 nm,

- (vi) una capa de nitruro de silicio con un grosor en el intervalo de entre 14 y 30 nm, y
- (vii) opcionalmente, una capa de óxido mixto de titanio-circonio con un grosor en el intervalo de entre 2 y 10 nm.

En otras realizaciones de la invención, la pila de capas delgadas comprende al menos o consiste en, por orden empezando desde el sustrato:

- (i) una capa de óxido mixto de cinc-estaño con un grosor en el intervalo de entre 5 y 30, preferiblemente 20, nm,
- (ii) una capa de óxido mixto de titanio-circonio con un grosor en el intervalo de entre 5 y 25 nm,
- (iii) una capa de óxido de cinc, posiblemente dopado, con un grosor en el intervalo de entre 2 y 8 nm,
- (iv) una capa funcional a base de plata con un grosor en el intervalo de entre 8 y 16 nm,
- (v) una capa de barrera de óxido de cinc, dopado posiblemente con aluminio, con un grosor en el intervalo de entre 1 y 18 nm,
- (vi) una capa de óxido mixto de cinc-estaño con un grosor en el intervalo de entre 5, preferiblemente 14, y 30 nm,
- (vii) una capa de nitruro de silicio con un grosor en el intervalo de entre 14 y 30 nm, y
- (viii) opcionalmente, una capa de óxido mixto de titanio-circonio con un grosor en el intervalo de entre 2 y 10 nm.

En otras realizaciones de la invención, la pila de capas delgadas comprende al menos o consiste en, por orden empezando desde el sustrato:

- (i) una capa de óxido mixto de cinc-estaño con un grosor en el intervalo de entre 5 y 30, preferiblemente 20, nm,
- (ii) una capa de óxido mixto de titanio-circonio con un grosor en el intervalo de entre 5 y 25 nm,
- (iii) una capa de óxido de cinc, posiblemente dopado, con un grosor en el intervalo de entre 2 y 8 nm,
- (iv) una capa funcional a base de plata con un grosor en el intervalo de entre 8 y 16 nm,
- (v) una capa de barrera de óxido de cinc, dopado posiblemente con aluminio, con un grosor en el intervalo de entre 1 y 18 nm,
- (vi) una capa de óxido mixto de titanio-circonio con un grosor en el intervalo de entre 3, preferiblemente 5, y 20 nm,
- (vii) una capa de óxido mixto de cinc-estaño con un grosor en el intervalo de entre 2, preferiblemente 5, y 25 nm,
- (viii) una capa de nitruro de silicio con un grosor en el intervalo de entre 14 y 30 nm, y
- (ix) opcionalmente, una capa de óxido mixto de titanio-circonio con un grosor en el intervalo de entre 2 y 10 nm.

Las unidades de acristalamiento según la invención se usan preferiblemente en múltiples unidades de acristalamiento, por ejemplo unidades de acristalamiento dobles o triples. Pueden tener las siguientes propiedades:

|  | Acristalamiento sencillo (SG, <i>single glazing</i> ) | Acristalamiento doble (DG, <i>double glazing</i> ) lleno al 90% con Ar, capa en la posición 3, vidrios transparentes de 4 mm |
|--|---|--|
| LT antes de o tras el tratamiento térmico  | ≥80%, ≥85%, ≥86%                                      | ≥73%, ≥75%, ≥78%   |
| LRc antes de o tras el tratamiento térmico | ≤14%, ≤10%, ≤8%                                       | -  |
| LRg antes de o tras el tratamiento térmico | ≤16%, ≤12%, ≤10%                                      | -  |
| ET antes de o tras el tratamiento térmico  | ≥50%, ≥55%, ≥58%, ≥60%                                | -  |



|  |    |                                    |  |
|--|----|------------------------------------|--|
| ERc antes de o tras el tratamiento térmico   |    | ≤40%, ≤35%, ≤33%                   | -  |
| ERg antes de o tras el tratamiento térmico   |    | ≤34%, ≤30%, ≤27%                   | -  |
| ΔLT, ΔLRc, ΔLRg, ΔET, ΔERc, ΔERg antes de/tras el tratamiento térmico  |    | ≤ 5, ≤ 3, ≤ 1                      | ≤ 5, ≤ 3, ≤ 1                                  |
| R <sup>2</sup> antes de o tras el tratamiento térmico  |    | entre 2 y 7 Ω/□<br>entre 2 y 4 Ω/□ | -  |
| ΔR <sup>2</sup> antes de/tras el tratamiento térmico   |    | ≤ 2,0, ≤ 1,5                       | -  |
| g antes de o tras el tratamiento térmico   |    | -                                  | entre el 55% y el 70%<br>entre el 58% y el 64% |
| Δg antes de/tras el tratamiento térmico  |    | -                                  | ≤ 5, ≤ 3, ≤ 1                                  |
| Color en la transmisión antes de o tras el tratamiento térmico   | L* | entre 91 y 99                      |  |
|  | a* | entre -5 y 5                       |  |
|  | b* | entre -6 y + 6                     |  |
| ΔE* en la transmisión  |    | ≤ 8, ≤ 5, ≤ 2                      | ≤ 8, ≤ 5, ≤ 2                                  |
| Color en el lado de capa de reflexión en SG o el lado externo en DG antes de o tras el tratamiento térmico   | L* | entre 22 y 43                      |  |
|  | a* | entre -6 y + 10                    |  |
|  | b* | entre -18 y 0                      |  |
| ΔE* en la reflexión (capa o ext.)  |    | ≤ 8, ≤ 5, ≤ 2                      | ≤ 8, ≤ 5, ≤ 2                                  |
| Color en el lado de vidrio de reflexión en SG o el lado interno en DG antes de o tras el tratamiento térmico | L* | entre 23 y 45                      |  |
|  | a* | entre -6 y +8                      |  |
|  | b* | entre -18 y 0                      |  |
| ΔE* en la reflexión (vidrio o int.)  |    | ≤ 8, ≤ 5, ≤ 2                      | ≤ 8, ≤ 5, ≤ 2                                  |

Ahora se describirán realizaciones particulares de la invención a modo de ejemplo con referencia a los ejemplos 1-8 y los ejemplos comparativos 1-6.

- 5 Todos los grosores de los ejemplos y ejemplos comparativos se facilitan en nm. Todas las capas se han depositado usando pulverización catódica asistida por campo magnético a vacío. Cuando tuvo lugar el tratamiento térmico, a menos que se establezca lo contrario, esto se llevó a cabo en las siguientes condiciones: curado en un horno estático a 670°C durante 7 min 30 s.

10 Ejemplo 1

La siguiente pila de capas según la invención se depositó sobre una lámina de vidrio:

|        |                                  |     |      |                     |                                  |                                |
|--------|----------------------------------|-----|------|---------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| vidrio | Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> | ZnO | Ag   | ZnO:Al (2% en peso) | Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> |
|        | 32                               | 5   | 13,3 | 15                  | 21                               | 20                             |

- 15 El acristalamiento resultante tiene una resistencia por cuadrado de 3,73 Ω/□. Entonces se somete a un tratamiento térmico. La resistencia por cuadrado medida en el producto tratado térmicamente es de 2,84 Ω/□. El producto tratado térmicamente no presenta turbidez ni manchas.

Ejemplo 2

20

La siguiente pila de capas según la invención se depositó sobre una lámina de vidrio:

|        |                                  |     |     |      |                     |                                  |                                |
|--------|----------------------------------|-----|-----|------|---------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| vidrio | Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> | TZO | ZnO | Ag   | ZnO:Al (2% en peso) | Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> |
|        | 10                               | 18  | 4   | 13,5 | 5                   | 29                               | 20                             |

- 25 Se caracteriza por la presencia adicional de un material con un alto índice de refracción en el primer recubrimiento dieléctrico. El producto tratado térmicamente no presenta turbidez ni manchas y antes del tratamiento térmico el producto tiene una estabilidad química muy alta (ningún cambio de coloración visible a simple vista tras la prueba Cleveland).

30 La pila de recubrimiento según el ejemplo 2 proporcionó las siguientes propiedades:

|  |    | Acristalamiento sencillo (SG) |
|--|----|-------------------------------|
| LT antes de / tras el tratamiento térmico                      |    | 85,2% / 86,7%                 |
| LRc antes de / tras el tratamiento térmico                     |    | 7,77% / 8,1%                  |
| LRg antes de / tras el tratamiento térmico                     |    | 9,45% / 8,1%                  |
| R <sup>2</sup> antes de / tras el tratamiento térmico          |    | 2,89 Ω/□ / 2,08 Ω/□           |
| Color en la transmisión antes de / tras el tratamiento térmico | L* | 93,91 / 94,56                 |
|  | a* | -1,64 / -1,79                 |
|  | b* | 2,90 / 2,32                   |

|  |    |                 |
|--|----|-----------------|
| ΔE* en la transmisión  |    | 0,88            |
| Color en el lado de capa de reflexión en SG o el lado externo en DG antes de / tras el tratamiento térmico   | L* | 33,88 / 34,44   |
|  | a* | -0,51 / 1,8     |
|  | b* | -10,46 / -10,49 |
| ΔE* en la reflexión (capa o ext.)  |    | 2,38            |
| Color en el lado de vidrio de reflexión en SG o el lado interno en DG antes de / tras el tratamiento térmico | L* | 37,17 / 36,53   |
|  | a* | -0,78 / 1,26    |
|  | b* | -9,09 / -9,60   |
| ΔE* en la reflexión (vidrio o int.)  |    | 2,20            |

Ejemplo 3

La siguiente pila de capas según la invención se depositó sobre una lámina de vidrio:

5

|        |                                  |     |     |      |                     |                                  |                                |     |
|--------|----------------------------------|-----|-----|------|---------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----|
| vidrio | Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> | TZO | ZnO | Ag   | ZnO:Al (2% en peso) | Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | TZO |
|        | 10                               | 19  | 3   | 13,5 | 3                   | 22                               | 18                             | 10  |

Se caracteriza por la presencia adicional de un material con un alto índice de refracción en el primer recubrimiento dieléctrico y la presencia de una capa superior protectora. Una vez más, el producto en este caso no presenta turbidez ni manchas tras el tratamiento térmico. Además, antes del tratamiento térmico el producto tiene una estabilidad química muy alta (ningún cambio de coloración visible a simple vista tras la prueba Cleveland).

10

Muestras según los ejemplos 2 y 3 se sometieron a la “prueba de cepillo seco” (DBT, *dry brush test*) y a la prueba de cámara climática para analizar la influencia de la capa superior protectora de TZO.

15

Se usó la prueba de cepillo seco para evaluar la resistencia a la erosión de una capa como resultado de la fricción. Los detalles de esta prueba se facilitan en la norma ASTM D 2486 - 00. Las muestras se sometieron al método de prueba A durante 500 ciclos, entonces se observó y se comparó su degradación. La muestra con la capa superior protectora de TZO (ej. 3) presentó notablemente menos degradación que la muestra sin una capa protectora superficial de TZO (ej. 2).

20

En la prueba de cámara climática se pusieron las muestras en una cámara llena con una atmósfera de H<sub>2</sub>O y sometida a ciclos de temperatura cada 2 horas, durante los cuales la temperatura varía desde 45°C hasta 55°C volviendo a 45°C. Las muestras según los ejemplos 2 y 3 presentaron resultados bastante similares tras 1 día y 3 días, con una ligera ventaja con respecto a la pila de recubrimiento con la capa superior protectora de TZO (ej. 3).

25

La pila de recubrimiento según el ejemplo 3 proporcionó las siguientes propiedades:

|  |    | Acrislamiento sencillo (SG) | Acrislamiento doble (DG) lleno al 90% con Ar, capa en la posición 3, vidrios transparentes de 4 mm |
|--|----|-----------------------------|--|
| LT antes de / tras el tratamiento térmico  |    | 86,7% / 87,3%               | 78,5% / 79,1%  |
| LRc antes de / tras el tratamiento térmico   |    | 6,9% / 7,8%                 | -  |
| LRg antes de / tras el tratamiento térmico   |    | 8,7% / 8,9%                 | -  |
| ET antes de / tras el tratamiento térmico  |    | 60,8% / 61,2%               | -  |
| ERc antes de / tras el tratamiento térmico   |    | 29,7% / 31,1%               | -  |
| ERg antes de / tras el tratamiento térmico   |    | 24,5% / 25,5%               | -  |
| R <sup>2</sup> antes de / tras el tratamiento térmico  |    | 2,87 Ω/□ / 2,10 Ω/□         | -  |
| g antes de / tras el tratamiento térmico   |    | -                           | 60,4 / 59,5  |
| Δg antes de / tras el tratamiento térmico  |    | -                           | ≤ 5, ≤ 3, ≤ 1  |
| Color en la transmisión antes de / tras el tratamiento térmico   | L* | 94,55 / 94,81               | 90,94 / 91,21  |
|  | a* | -1,70 / -1,82               | -2,51 / -2,60  |
|  | b* | 2,93 / 2,76                 | 2,83 / 2,66  |
| ΔE* en la transmisión  |    | 0,33                        | 0,33   |
| Color en el lado de capa de reflexión en SG o el lado externo en DG antes de / tras el tratamiento térmico   | L* | 32,12 / 33,95               | 44,28 / 45,26  |
|  | a* | -0,63 / 1,34                | -1,09 / -0,05  |
|  | b* | -11,98 / -12,16             | -7,03 / -7,38  |
| ΔE* en la reflexión (capa o ext.)  |    | 2,69                        | 1,47   |
| Color en el lado de vidrio de reflexión en SG o el lado interno en DG antes de / tras el tratamiento térmico | L* | 35,73 / 36,17               | 42,72 / 46,15  |
|  | a* | -1,03 / 0,67                | -1,65 / -0,49  |
|  | b* | -10,18 / -10,6              | -6,64 / -7,04  |
| ΔE* en la reflexión (vidrio o int.)  |    | 1,81                        | 1,30   |

Ejemplo comparativo 1

La siguiente pila de capas no en conformidad con la invención se depositó sobre una lámina de vidrio:

5

|        |                                  |     |      |                     |                                  |
|--------|----------------------------------|-----|------|---------------------|----------------------------------|
| vidrio | Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> | ZnO | Ag   | ZnO:Al (2% en peso) | Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> |
|        | 32                               | 5   | 13,3 | 15                  | 41                               |

Ésta es una pila de recubrimiento según la enseñanza del documento EP 1 140 721. Presenta una R<sup>2</sup> antes de y tras el tratamiento térmico de 3,34 Ω/□ y 3,80 Ω/□, respectivamente. Tras el examen a simple vista, el producto tratado térmicamente presenta una turbidez y manchas inaceptables.

10

En comparación con el ejemplo 1, esto demuestra la ventaja en particular de tener una capa hecha de un nitruro de silicio en el segundo recubrimiento dieléctrico para impedir cualquier turbidez y mancha tras el tratamiento térmico.

Ejemplos comparativos 2 y 3

15

La siguiente pila de capas no en conformidad con la invención se depositaron sobre una lámina de vidrio:

|             |        |       |                        |      |        |    |                        |     |     |                    |     |
|-------------|--------|-------|------------------------|------|--------|----|------------------------|-----|-----|--------------------|-----|
| Ej. comp. 2 | vidrio | AlSiN | ZnSnO <sub>x</sub> :Al | TiOx | 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. comp. 3 | vidrio | AlSiN | ZnSnO <sub>x</sub> :Al | TiOx | 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  |

20

Antes de cualquier tratamiento térmico se sometieron a la prueba Cleveland para evaluar su estabilidad química. Los resultados fueron malos: tras sólo 1 día era visible a simple vista un cambio de coloración y tras 3 días esto era incluso más pronunciado.

25

En comparación, los ejemplos según la invención no presentan ningún cambio de coloración visible a simple vista, ya sea tras 1 ó 3 días en la prueba Cleveland. Esto demuestra la ventaja en particular de tener una capa hecha de un óxido en contacto directo con el sustrato para una mejor estabilidad química del producto que no se ha tratado térmicamente.

Ejemplos 4 a 6

30

Las siguientes pilas de capas según la invención se depositaron sobre una lámina de vidrio y se trataron térmicamente en un horno estático a 700°C durante 9 minutos (ejemplos 4-5) o 5 minutos (ejemplo 6). Se observaron las siguientes propiedades:

35

Ejemplo 4

|        |      |     |     |    |     |                  |     |     |
|--------|------|-----|-----|----|-----|------------------|-----|-----|
| vidrio | ZSO5 | TZO | ZnO | Ag | AZO | ZSO <sub>5</sub> | SiN | TZO |
|        | 13   | 19  | 3   | 13 | 3   | 18               | 19  | 7,5 |

|   | Acristalamiento sencillo (SG) |              | Acristalamiento doble (DG) lleno al 90% con Ar, capa en la posición 3, vidrios transparentes de 4 mm |              |
|---|-------------------------------|--------------|--|--------------|
|   | antes del TT                  | desp. del TT | antes del TT   | desp. del TT |
| LT antes de / tras el tratamiento térmico   | 87,5                          | 88,42        | 79,4   | 79,7         |
| LRc antes de / tras el tratamiento térmico  | 5,66                          | 6,27         | 12,63  | 13,2         |
| LRg antes de / tras el tratamiento térmico  | 6,97                          | 7,16         | 13,24  | 13,6         |
| ET antes de / tras el tratamiento térmico   | 60,23                         | 61,17        | 52,96  | 53,6         |
| ERc antes de / tras el tratamiento térmico  | 29,17                         | 29,93        | 27,92  | 28,4         |
| ERg antes de / tras el tratamiento térmico  | 23,79                         | 24,29        | 27,44  | 27,9         |
| R <sup>2</sup> antes de / tras el tratamiento térmico                               | 3                             | 2            |  |              |
| g antes de / tras el tratamiento térmico  |                               |              | 61,14  | 60,2         |
| Δg antes de/tras el tratamiento térmico   |                               |              |  | -0,94        |
| Color en la transmisión antes de / tras el tratamiento térmico                      | L*                            | 94,92        | 95,3   | 91,4         |
|   | a*                            | -1,92        | -2   | -2,69        |
|   | b*                            | 2,37         | 2,12   | 2,23         |
| ΔE* en la transmisión   |                               |              | 0,46   | 0,24         |
| Color en el lado de capa de reflexión en SG o el lado externo en DG antes de / tras | L*                            | 28,86        | 30,41  | 42,37        |
|   | a*                            | 2,58         | 4,07   | 0,58         |
|   | b*                            | -10,47       | -10,3  | -5,72        |

ES 2 642 800 T3

|  |    |        |       |       |
|--|----|--------|-------|-------|
| el tratamiento térmico   |    |        |       |       |
| $\Delta E^*$ en la reflexión (capa o ext.)   |    |        | 2,16  | 1,10  |
| Color en el lado de vidrio de reflexión en SG o el lado interno en DG antes de / tras el tratamiento térmico | L* | 28,86  | 32,47 | 43,31 |
|  | a* | 2,58   | 3,29  | -0,07 |
|  | b* | -10,47 | -9,62 | -6,04 |
| $\Delta E^*$ en la reflexión (vidrio o int.)   |    |        | 3,78  | 1,11  |

antes del TT = antes del tratamiento térmico      desp. del TT = tras el tratamiento térmico

Ejemplo 5

|        |      |      |     |      |     |      |     |     |
|--------|------|------|-----|------|-----|------|-----|-----|
| vidrio | ZSO5 | TZO  | ZnO | Ag   | AZO | ZSO5 | SiN | TZO |
|        | 15,5 | 17,5 | 3   | 10,5 | 3   | 10   | 19  | 7   |

5

|  | Acristalamiento sencillo (SG) |              | Acristalamiento doble (DG) lleno al 90% con Ar, capa en la posición 3, vidrios transparentes de 4 mm |              |
|--|-------------------------------|--------------|--|--------------|
|  | antes del TT                  | desp. del TT | antes del TT   | desp. del TT |
| LT antes de / tras el tratamiento térmico  | 88,4                          | 89,8         | 80,2   | 81           |
| LRc antes de / tras el tratamiento térmico   | 4,87                          | 4,75         | 11,99  | 11,86        |
| LRg antes de / tras el tratamiento térmico   | 5,68                          | 5,38         | 12,06  | 11,87        |
| ET antes de / tras el tratamiento térmico  | 63,98                         | 64,97        | 56,04  | 56,6         |
| ERc antes de / tras el tratamiento térmico   | 24,49                         | 25,4         | 24,61  | 25,24        |
| ERg antes de / tras el tratamiento térmico   | 19,76                         | 20,5         | 23,71  | 24,38        |
| R <sup>2</sup> antes de / tras el tratamiento térmico  | 5                             | 3,6          |  |              |
| g antes de / tras el tratamiento térmico   |                               |              | 64,71  | 63,93        |
| $\Delta g$ antes de/tras el tratamiento térmico  |                               | 0            |  | -0,78        |
| Color en la transmisión antes de / tras el tratamiento térmico   | L*                            | 95,31        | 95,91  | 91,76        |
|  | a*                            | -1,28        | -1,38  | -2,1         |
|  | b*                            | 1,12         | 1,14   | 1,09         |
| $\Delta E^*$ en la transmisión   |                               |              | 0,61   | 0,40         |
| Color en el lado de capa de reflexión en SG o el lado externo en DG antes de / tras el tratamiento térmico   | L*                            | 26,58        | 26,26  | 41,32        |
|  | a*                            | -1,47        | 0,78   | -1,28        |
|  | b*                            | -4,97        | -6,58  | -2,67        |
| $\Delta E^*$ en la reflexión (capa o ext.)   |                               |              | 2,79   | 1,26         |
| Color en el lado de vidrio de reflexión en SG o el lado interno en DG antes de / tras el tratamiento térmico | L*                            | 28,84        | 28,05  | 41,47        |
|  | a*                            | -1,51        | 0,71   | -1,87        |
|  | b*                            | -6,24        | -7,26  | -3,86        |
| $\Delta E^*$ en la reflexión (vidrio o int.)   |                               |              | 2,57   | 1,37         |

Ejemplo 6

|        |      |      |     |      |     |      |     |     |
|--------|------|------|-----|------|-----|------|-----|-----|
| vidrio | ZSO5 | TZO  | ZnO | Ag   | AZO | ZSO5 | SiN | TZO |
|        | 23,5 | 13,1 | 3   | 10,8 | 3   | 12   | 20  | 4   |

|  | Acristalamiento sencillo (SG) |              | Acristalamiento doble (DG) lleno al 90% con Ar, capa en la posición 3, vidrios transparentes de 4 mm |              |
|--|-------------------------------|--------------|--|--------------|
|  | antes del TT                  | desp. del TT | antes del TT   | desp. del TT |
| LT antes de / tras el tratamiento térmico                      | 88,7                          | 88,9         | 80,1   | 80,3         |
| LRc antes de / tras el tratamiento térmico                     | 4,8                           | 4,7          |  |              |
| LRg antes de / tras el tratamiento térmico                     | 5,5                           | 5,8          |  |              |
| ET antes de / tras el tratamiento térmico                      | 63,8                          | 63,9         |  |              |
| ERc antes de / tras el tratamiento térmico                     | 25,2                          | 26,3         |  |              |
| ERg antes de / tras el tratamiento térmico                     | 20,2                          | 21,1         |  |              |
| R <sup>2</sup> antes de / tras el tratamiento térmico          |                               |              |  |              |
| g antes de / tras el tratamiento térmico                       |                               |              | 63,8   | 63           |
| $\Delta g$ antes de/tras el tratamiento térmico                |                               |              |  | -0,8         |
| Color en la transmisión antes de / tras el tratamiento térmico | L*                            | 95,42        | 95,51  | 91,71        |
|  | a*                            | -1,67        | -1,77  | -2,47        |
|  | b*                            | 1,29         | 1,52   | 1,37         |
| $\Delta E^*$ en la transmisión                                 |                               |              | 0,27   | 0,23         |

|  |    |       |       |       |       |
|--|----|-------|-------|-------|-------|
| Color en el lado de capa de reflexión en SG o el lado externo en DG antes de / tras el tratamiento térmico   | L* | 26,14 | 25,97 | 41,39 | 41,32 |
|  | a* | -0,41 | 2,13  | -0,88 | 0,23  |
|  | b* | -6,24 | -8,18 | -3,29 | -4,23 |
| $\Delta E^*$ en la reflexión (capa o ext.)   |    |       | 3,20  |       | 1,46  |
| Color en el lado de vidrio de reflexión en SG o el lado interno en DG antes de / tras el tratamiento térmico | L* | 29,14 | 28,82 | 41,8  | 41,66 |
|  | a* | -0,61 | 1,85  | -1,44 | 0     |
|  | b* | -6,85 | -8,16 | -4,09 | -4,81 |
| $\Delta E^*$ en la reflexión (vidrio o int.)   |    |       | 2,81  |       | 1,62  |

Ejemplos 7 y 8

- 5 Las siguientes pilas de capas se depositaron sobre una lámina de vidrio y se trataron térmicamente en un horno estático a 670°C durante 6 minutos 30 segundos. La pila de capas según el ejemplo 8 no se encuentra del todo dentro del ámbito según la reivindicación 1 porque la capa de Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> externa tiene sólo un grosor de 3,1 nm. Por tanto, el ejemplo tiene que considerarse un ejemplo de referencia, el aspecto visual del vidrio recubierto tras el tratamiento térmico era bueno (sin arañazos) y se observaron las siguientes propiedades:

| vidrio | Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> | ZnO | Ag | ZnO:Al (2% en peso) | Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> |
|--------|----------------------------------|-----|----|---------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| ej. 7  | 25                               | 7   | 10 | 7                   | 6,3                              | 25,7                           |
| ej. 8  | 25                               | 7   | 10 | 4,4                 | 3,1                              | 28,9                           |

10

|       | $\Delta E^*$ en la transmisión | $\Delta LT$ antes y desp. del TT | R <sup>2</sup> antes del TT | R <sup>2</sup> desp. del TT |
|-------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| ej. 7 | 0,69                           | 1,24                             | 6,10                        | 4,81                        |
| ej. 8 | 0,55                           | 0,99                             | 5,77                        | 4,44                        |

Ejemplos comparativos 4 a 6

- 15 Las siguientes pilas de capas no según la invención se depositaron sobre una lámina de vidrio y se trataron térmicamente en un horno estático a 670°C durante 6 minutos 30 segundos. El aspecto visual del vidrio recubierto tras el tratamiento térmico era malo (lotes de arañazos revelados por el tratamiento térmico) y se observaron las siguientes propiedades:

| vidrio   | Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> | ZnO | Ag | ZnO:Al (2% en peso) | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> |
|----------|----------------------------------|-----|----|---------------------|--------------------------------|
| ej. c. 4 | 25                               | 7   | 10 | 4                   | 32                             |
| ej. c. 5 | 25                               | 7   | 10 | 1,9                 | 32                             |
| ej. c. 6 | 25                               | 7   | 10 | 7                   | 32                             |

|          | $\Delta E^*$ en la transmisión | $\Delta LT$ antes y desp. del TT | R <sup>2</sup> antes del TT | R <sup>2</sup> desp. del TT |
|----------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| ej. c. 4 | 3,3                            | 4,67                             | 4,89                        | 14,6                        |
| ej. c. 5 | 2,2                            | 3,18                             | 6,36                        | 10,3                        |
| ej. c. 6 | 2,24                           | 3,27                             | 4,84                        | 5,2                         |

20

La comparación entre los ejemplos 7 y 8 y los ejemplos comparativos 4 a 6, muestra los efectos ventajosos de la presencia de la capa hecha de un óxido distinto de óxido de silicio en el recubrimiento dieléctrico superior, entre la capa de barrera y la capa de nitruro de silicio: sin arañazos revelados tras el tratamiento térmico, menor cambio en la transmisión de luz debido al tratamiento térmico y menor resistencia de lámina tras el tratamiento térmico.

25

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Unidad de acristalamiento que comprende un sustrato transparente dotado de una pila de capas delgadas que comprende, por orden empezando desde el sustrato, un primer recubrimiento dieléctrico, una capa funcional que refleja radiación infrarroja, una capa de barrera superpuesta directamente sobre la capa funcional y un segundo recubrimiento dieléctrico, y que comprende sólo una capa funcional, caracterizada porque (i) el primer recubrimiento dieléctrico comprende una capa hecha de un óxido, en contacto directo con el sustrato, (ii) la capa de barrera es a base de óxido de cinc o consiste en un óxido de indio dopado posiblemente con estaño y (iii) el segundo recubrimiento dieléctrico comprende, por orden, una capa hecha de un óxido distinto de óxido de silicio con un grosor mayor de 5 nm y una capa hecha de un nitruro de silicio o un óxido de silicio con un grosor de al menos 14 nm.
- 2.- Acristalamiento según la reivindicación 1, en el que la capa hecha de un óxido en contacto directo con el sustrato es una capa de óxido mixto de cinc-estaño.
- 3.- Acristalamiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la capa hecha de un óxido en contacto directo con el sustrato tiene un grosor de al menos 5 nm.
- 4.- Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, directamente en contacto con la capa funcional, el primer recubrimiento dieléctrico comprende una capa a base de óxido de cinc.
- 5.- Acristalamiento según la reivindicación 4, en el que la capa a base de óxido de cinc tiene un grosor de 15 nm como máximo, preferiblemente en el intervalo de entre 1,5 y 10 nm.
- 6.- Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de barrera consiste en un óxido de cinc dopado posiblemente con aluminio.
- 7.- Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de barrera tiene un grosor de 20 nm como máximo, preferiblemente en el intervalo de entre 1 y 18 nm.
- 8.- Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo recubrimiento dieléctrico comprende una capa superior protectora que forma la última capa de la pila que consiste en un óxido u óxido subestequiométrico de al menos un elemento seleccionado de Ti y Zr.
- 9.- Acristalamiento según la reivindicación 8, en el que la capa superior protectora tiene un grosor de 15 nm como máximo, preferiblemente en el intervalo de entre 2 y 10 nm.
- 10.- Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la pila de capas delgadas comprende, por orden empezando desde el sustrato:
- (i) una capa de óxido mixto de cinc-estaño con un grosor en el intervalo de entre 27 y 45 nm,
  - (ii) una capa de óxido de cinc, posiblemente dopado, con un grosor en el intervalo de entre 2 y 8 nm,
  - (iii) una capa funcional a base de plata con un grosor en el intervalo de entre 8 y 16 nm,
  - (iv) una capa de barrera de óxido de cinc, dopado posiblemente con aluminio, con un grosor en el intervalo de entre 1 y 18 nm,
  - (v) una capa de óxido mixto de cinc-estaño con un grosor en el intervalo de entre 14 y 30 nm,
  - (vi) una capa de nitruro de silicio con un grosor en el intervalo de entre 14 y 30 nm, y
  - (vii) opcionalmente, una capa de óxido mixto de titanio-circonio con un grosor en el intervalo de entre 2 y 10 nm.
- 11.- Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la pila de capas delgadas comprende una capa de un material dieléctrico con un índice de refracción superior a 2,2 en al menos uno de los dos recubrimientos dieléctricos.
- 12.- Acristalamiento según la reivindicación 11, en el que el material dieléctrico con un índice de refracción superior a 2,2 es un óxido de al menos un elemento seleccionado de Ti, Nb y Zr.
- 13.- Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 y 12, en el que la pila de capas delgadas comprende, por orden empezando desde el sustrato:
- (i) una capa de óxido mixto de cinc-estaño con un grosor en el intervalo de entre 5 y 20 nm,

- (ii) una capa de óxido mixto de titanio-circonio con un grosor en el intervalo de entre 5 y 25 nm,
- 5 (iii) una capa de óxido de cinc, posiblemente dopado, con un grosor en el intervalo de entre 2 y 8 nm,
- (iv) una capa funcional a base de plata con un grosor en el intervalo de entre 8 y 16 nm,
- (v) una capa de barrera de óxido de cinc, dopado posiblemente con aluminio, con un grosor en el intervalo de entre 1 y 18 nm,
- 10 (vi) una capa de óxido mixto de cinc-estaño con un grosor en el intervalo de entre 14 y 30 nm,
- (vii) una capa de nitruro de silicio con un grosor en el intervalo de entre 14 y 30 nm, y
- 15 (viii) opcionalmente, una capa de óxido mixto de titanio-circonio con un grosor en el intervalo de entre 2 y 10 nm.

14.- Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que muestra una variación de color en la transmisión y en la reflexión entre el acristalamiento que no se ha tratado térmicamente y el acristalamiento tratado térmicamente definido por un  $\Delta E^*$  en un acristalamiento sencillo de 8 como máximo, preferiblemente de 5 como máximo.

20

15.- Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que muestra una variación en los valores de transmisión y reflexión de luz y energía entre el acristalamiento que no se ha tratado térmicamente y el acristalamiento tratado térmicamente en un acristalamiento sencillo de 5 como máximo, preferiblemente de 3 como máximo.

25