

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 836**

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/EP2014/061096**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2014 WO14191474**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2014 E 14727471 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 3004014**

54 Título: **Acrilamiento con una baja emisividad y antisolar**

30 Prioridad:

**30.05.2013 BE 201300385
13.12.2013 EP 13197207**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MAHIEU, STIJN;
BAUDOUIN, ANNE-CHRISTINE;
HAUPTMANN, MARC y
DEPAUW, JEAN-MICHEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques
o Bemerkungen) en el folleto original publicado
por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 647 836 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 con una baja emisividad y antisolar

La presente invención se refiere a sistemas de acristalamiento que tienen simultáneamente propiedades antisolares y con una baja emisividad y que se pueden incorporar a las ventanas de los edificios o utilizar en el campo del acristalamiento de automóviles.

Tales sistemas de acristalamiento se forman normalmente a partir de un sustrato transparente del siguiente tipo: lámina de vidrio cubierta con un sistema de capas finas que comprende al menos dos capas funcionales que tienen como base un material que refleja la radiación infrarroja y al menos tres recubrimientos dieléctricos, donde cada capa funcional está rodeada por recubrimientos dieléctricos. Generalmente, las capas funcionales son capas de plata con un grosor de algunos nanómetros. En lo que se refiere a las capas dieléctricas, éstas son transparentes y tradicionalmente fabricadas a partir de nitruros y/u óxidos metálicos. Estas diferentes capas se depositan, por ejemplo, mediante técnicas de depósito al vacío tales como pulverización catódica asistida por un campo magnético, denominada más comúnmente "pulverización magnetrónica".

Estos sistemas de acristalamiento tienen propiedades antisolares que podrán reducir el riesgo de un sobrecalentamiento excesivo, por ejemplo, en un espacio confinado con superficies acristaladas grandes y, por lo tanto, reducir la cantidad de energía que será necesario proporcionar para el acondicionamiento del aire en el verano. En este caso, el acristalamiento deberá permitir que pase a su través la menor cantidad posible de energía solar total, es decir, deberá tener el factor solar más bajo posible (SF o g). Sin embargo, es sumamente deseable que garantice un cierto nivel de transmisión lumínica (LT, por sus siglas en inglés) con el fin de proporcionar un nivel suficiente de iluminación dentro del edificio. Éstos requisitos un tanto contrapuestos expresan el deseo de obtener una unidad de acristalamiento con una selectividad (S) elevada definida por la relación entre la transmisión lumínica y el factor solar. Estos sistemas de acristalamiento tienen también una emisividad baja, lo que permite una reducción de la pérdida de calor por la radiación infrarroja con una longitud de onda elevada. Por lo tanto, mejoran el aislamiento térmico de las superficies acristaladas grandes y reducen las pérdidas energéticas y los costos de calentamiento en los periodos fríos.

Estos sistemas de acristalamiento se ensamblan generalmente como unidades de acristalamiento múltiples, tales como unidades de acristalamiento dobles o triples o incluso como unidades de acristalamiento laminadas, en las cuales la lámina de vidrio que porta el apilamiento de recubrimiento se combina con una o más láminas de vidrio diferentes con o sin recubrimiento, donde el apilamiento de la multicapa con una baja emisividad está en contacto con el espacio interno entre las láminas de vidrio en el caso de las unidades de acristalamiento múltiple, o en contacto con la intercapa adhesiva de la unidad laminada en el caso de unidades de acristalamiento laminadas.

En algunos casos, es necesaria una operación para reforzar mecánicamente el acristalamiento, tal como el endurecimiento térmico de la lámina o las láminas de vidrio, para mejorar la resistencia al estrés mecánico. Para algunas aplicaciones particulares, también podrá ser necesario proporcionar a las láminas de vidrio una curvatura más o menos compleja mediante una operación de alabeo a una temperatura elevada. En los procesos de producción y conformado de los sistemas de acristalamiento existen ciertas ventajas si se llevan a cabo estas operaciones de tratamiento térmico en el sustrato ya recubierto en lugar de recubrir un sustrato que ya ha sido tratado. Estas operaciones se llevan a cabo a una temperatura relativamente elevada, que es la temperatura a la cual la capa funcional tiene como base un material que refleja la radiación infrarroja, p. ej., que tiene como base plata, tiende a deteriorarse y perder sus propiedades ópticas y propiedades relacionadas con la radiación infrarroja. Estos tratamientos térmicos consisten en particular en el calentamiento de la lámina de vidrio a una temperatura superior a 560 °C en el aire, p. ej., entre 560 °C y 700 °C, y en particular de aproximadamente 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 alabeo, la lámina de vidrio se podrá curvar a continuación hasta lograr la forma deseada. El tratamiento de endurecimiento posterior consiste en un enfriamiento súbito de la superficie de la lámina de vidrio plana o curvada mediante chorros de aire o fluido refrigerante para obtener un refuerzo mecánico de la lámina.

Por lo tanto, en caso de que la lámina de vidrio recubierta deba someterse a un tratamiento térmico, deben tomarse unas precauciones bastante específicas para formar una estructura de recubrimiento que sea capaz de soportar un tratamiento de endurecimiento térmico y/o de alabeo, denominado a veces posteriormente en la presente mediante la expresión "templable" sin perder las propiedades ópticas y/o energéticas para las que se ha creado. En particular, los materiales dieléctricos utilizados para formar los recubrimientos dieléctricos deben soportar las temperaturas elevadas del tratamiento térmico sin mostrar ninguna modificación estructural adversa. Algunos ejemplos de materiales particularmente adecuados para este uso son el óxido mixto de zinc-estaño, nitruro de silicio y nitruro de aluminio. También es necesario garantizar que las capas funcionales, p. ej., capas que tienen como base plata, no se oxidan durante el transcurso del tratamiento, p. ej., garantizando que en el momento del tratamiento existen capas de barrera

que son capaces de oxidarse en lugar de la plata atrapando el oxígeno libre o que bloquean la migración de oxígeno libre hacia la plata durante el tratamiento térmico.

Además, la formación de estos conjuntos de capas también debe producir colores satisfactorios tanto para la reflexión como la transmisión, y cada vez se demanda más una neutralidad lo más completa posible. La dificultad reside en combinar los requisitos colorimétricos con los asociados con las condiciones de "base": poseer simultáneamente una transmisión lumínica elevada, emisividad muy baja, capacidad de soportar el tratamiento térmico.

Otro requisito que cada vez se debe tener más en cuenta es consecuencia del hecho de que, a veces, deben combinarse entre sí productos que no se han tratado térmicamente y otros que se han tratado térmicamente para la misma aplicación, p. ej., dentro de la misma fachada de un edificio. En consecuencia, previamente era necesario desarrollar y producir dos tipos de apilamientos de capas con una emisividad baja en paralelo, una para unidades de acristalamiento no endurecidas y la otra para unidades de acristalamiento destinadas a ser endurecidas o curvadas, y esto es complicado tanto en lo que se refiere a la investigación como al desarrollo y, en particular, en la gestión de la producción de existencias. Desde entonces, se han desarrollado los denominados apilamientos de recubrimiento "autoemparejables" cuyas propiedades cambian muy poco, en particular sus propiedades ópticas y energéticas, en caso de que el sustrato se someta a un tipo de tratamiento térmico de endurecimiento o alabeo.

Además, aunque los principios que gobiernan las propiedades ópticas de los materiales que forman las capas son muy conocidos, una dificultad adicional reside en los métodos de producción de estas unidades de acristalamiento. Las condiciones de depósito y, en particular, la velocidad de depósito dependen de la naturaleza de los materiales considerados. La velocidad de depósito deberá ser suficiente para una producción industrial rentable. Esta depende de múltiples factores que garantizan la estabilidad de la función con el tiempo y a lo largo de toda la superficie de la lámina y la ausencia de defectos en la lámina.

Se han propuesto varias soluciones que cumplen estos diferentes requisitos pero ninguna solución ha proporcionado una unidad de acristalamiento realmente satisfactoria que permita satisfacer todos los requisitos de estas nuevas demandas.

El documento EP 1 140 721 describe apilamientos de un recubrimiento de capas que tiene como base plata del tipo vidrio / dieléctrico I / Ag I / AZO / dieléctrico II / Ag II / AZO / dieléctrico III en el cual, entre otros, los dieléctricos incluyen una capa inferior de óxido mixto de zinc-estaño y una capa superior de óxido de zinc. El documento EP 1 140 721 da a entender que los apilamientos de recubrimiento que describe se pueden tratar térmicamente y que únicamente muestran ligeras variaciones en sus propiedades ópticas tras el tratamiento térmico. Sin embargo, se ha demostrado que tras el tratamiento térmico aparecieron una bruma y puntos inaceptables en las capas de este tipo y que la resistencia eléctrica por cuadrado aumentó, lo que ocasionó una emisividad más elevada y, por lo tanto, menos favorable (remítase al ejemplo comparativo 1 descrito más adelante).

El documento WO03/010105 describe apilamientos de recubrimiento con una doble capa de plata, cuya especificidad es incluir una capa de Ti bajo las capas de plata. Todos los apilamientos propuestos comienzan con una capa de nitruro sobre el vidrio. Se presentan como capaces de someterse a un tratamiento térmico a la vez que mantienen los niveles de rendimiento térmico de los apilamientos de recubrimiento lo que minimiza las modificaciones ópticas de estos y minimiza la aparición de defectos ópticos. Sin embargo, los apilamientos propuestos tienen una falta que no es despreciable: la estabilidad química de estos productos antes del tratamiento térmico no es suficiente (remítase también al ejemplo comparativo 2 descrito más adelante). Así pues, ya que estas capas deben ser capaces de utilizarse sin un tratamiento térmico posterior o si no de almacenarse y posiblemente transportarse a veces mucho antes de someterse a un tratamiento térmico, su resistencia al envejecimiento antes del tratamiento térmico debe ser adecuada.

Por lo tanto, el objetivo de la invención es intentar desarrollar un nuevo tipo de apilamiento de capas finas con una emisividad baja y antisolares que sea eficaz en lo que se refiere a las propiedades ópticas y energéticas y que mantenga estos niveles de rendimiento tanto si posteriormente se somete a un tipo de tratamiento térmico de endurecimiento o alabeo como si no se somete a este.

En la presente invención se utiliza la siguiente información:

- la transmisión lumínica (LT, por sus siglas en inglés) es el porcentaje de flujo lumínico incidente, fuente luminosa D65/2°, transmitida por el acristalamiento.
- la reflexión lumínica (LR, por sus siglas en inglés) es el porcentaje de flujo lumínico incidente, fuente luminosa D65/2°, reflejada por el acristalamiento. Deberá medirse desde el lateral de la capa (LRc) o el lateral del sustrato (LRg).
- la transmisión energética (ET, por sus siglas en inglés) es el porcentaje de radiación energética incidente transmitido por el acristalamiento calculado de acuerdo con la norma EN410.

- la reflexión energética (ER, por sus siglas en inglés) es el porcentaje de radiación energética incidente reflejado por el acristalamiento calculado de acuerdo con la norma EN410. Se podrá medir en el lateral externo del edificio o vehículo (ERext) o el lateral interno del edificio o vehículo (ERint).
- el factor solar (SF o g) es el porcentaje de radiación energética incidente que el acristalamiento transmite directamente, por una parte, y el que, absorbido por este, es radiado posteriormente en la dirección opuesta respecto a la fuente energética en relación con el acristalamiento. En la presente se calcula de acuerdo con la norma EN410.
- el valor U (coeficiente k) y la emisividad (ϵ) se calculan de acuerdo con las normas EN673 e ISO 10292.
- los valores CIELAB 1976 ($L^*a^*b^*$) se utilizan para definir los tonos. Se miden con la fuente luminosa D65/10°.
- $\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$ representa las variaciones del 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 laminar") expresada en ohms por cuadrado (Ω/\square), mide la resistencia eléctrica de películas finas.
- Cuando se dice que los valores están comprendidos "en el intervalo entre a y b" estos podrán ser iguales a a o b.
- La ubicación del apilamiento de capas en una estructura de acristalamiento múltiple se proporciona de acuerdo con la numeración secuencial clásica de las caras de una unidad de acristalamiento, donde la cara 1 está 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 en la presente se hace referencia a capas de nitruro de silicio u óxido de silicio, se deberá sobreentender que las capas también podrán tener incorporada una pequeña cantidad de aluminio, como es bien sabido en la técnica, de recubrimientos de pulverización magnetronica. Este aluminio se incluye como agente dopante, generalmente en una cantidad de un 10% en peso como mucho.
- A efectos de claridad, cuando se utilizan términos como "debajo", "encima", "inferior", "superior", "primero" o "último" en la presente, es siempre en el contexto de una secuencia de capas que comienzan en el cristal inferior y van ascendiendo alejándose del cristal. Tales secuencias podrán 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 de acuerdo con la reivindicación 1 y las reivindicaciones dependientes presentan realizaciones preferidas.

La invención trata sobre una unidad de acristalamiento que comprende un sustrato transparente provisto de un apilamiento de capas finas que comprende una disposición alternante de n capas funcionales que reflejan la radiación infrarroja y n+1 recubrimientos dieléctricos, donde $n > 1$, de modo que cada capa funcional está rodeada por recubrimientos dieléctricos. Ciertamente, la presente invención se refiere únicamente a apilamientos de recubrimiento que comprenden al menos dos capas funcionales que reflejan la radiación infrarroja. El recubrimiento de acuerdo con la invención comprende una capa de barrera superpuesta directamente a la última capa funcional más alejada del sustrato y que se caracteriza por que:

- (i) el primer recubrimiento dieléctrico más cercano al sustrato comprende una capa hecha de un óxido, en contacto directo con el sustrato,
- (ii) el recubrimiento o recubrimientos dieléctricos internos rodeados por dos capas funcionales comprenden una capa hecha de un nitruro de silicio o un óxido de silicio con un grosor superior a 5 nm rodeado en ambas caras por capas hechas de un óxido que no es óxido de silicio con grosores superiores a 5 nm,
- (iii) la capa de barrera tiene como base óxido de zinc o está constituida por un óxido de indio posiblemente dopado con estaño y
- (iv) el último recubrimiento dieléctrico más alejado del sustrato comprende, en un orden que comienza en el sustrato: una capa hecha de un óxido que no es óxido de silicio con un grosor superior a 3 nm y una capa hecha de un nitruro de silicio o un óxido de silicio con un grosor superior a 10 nm.

Debido a la selección particular de capas del apilamiento de recubrimiento y principalmente debido a que la combinación de la presencia de una capa hecha de un óxido en contacto directo con el sustrato, una capa de nitruro u óxido de silicio en el recubrimiento o recubrimientos dieléctricos internos rodeados por capas de óxido, y una capa adecuada de nitruro de silicio u óxido de silicio en el último recubrimiento dieléctrico, tales unidades de acristalamiento podrán, por lo tanto, proporcionar las siguientes ventajas (recubrimiento de una lámina de vidrio flotante de sosa y cal transparente con un grosor de 6 mm estándar incorporado a una unidad de acristalamiento doble con otra lámina de vidrio flotante de sosa y cal transparente con un grosor de 4 mm, espacio entre las láminas de vidrio de 15 mm relleno hasta un 90% con argón, apilamiento de capas en la posición 2):

- una transmisión lumínica elevada ($LT \geq 68\%$) a la vez que una emisividad baja ($\epsilon \leq 0.038$, preferentemente $\epsilon \leq 0.025$) para limitar pérdidas térmicas;
- un factor solar bajo ($SF < 41\%$) para posibilitar la reducción del riesgo de exceso de sobrecalentamiento como consecuencia de la exposición al sol;
- 5 • una selectividad elevada ($LT/SF \geq 1.75$);
- una propiedad aislante que posibilita alcanzar un valor $U \leq 1.1 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$, preferentemente $U \leq 1.0 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$;
- una neutralidad del tono en la transmisión y reflexión, ya sea en un acristalamiento sencillo o un acristalamiento múltiple, con los siguientes valores preferidos en el acristalamiento sencillo:
- 10 en la transmisión: $88 \leq L^* \leq 94$ $-6 \leq a^* \leq +4$ $-4 \leq b^* \leq +4$
- en el lateral del sustrato de reflexión: $25 \leq L^* \leq 40$ $-4 \leq a^* \leq +3$ $-16 \leq b^* \leq 0$
- la posibilidad de tratarlo térmicamente, de que el recubrimiento sea resistente a temperaturas elevadas o de utilizarlo sin tratamiento térmico;
- 15 • un aspecto estético sin faltas, con una bruma extremadamente limitada o incluso inexistente sin o tras el tratamiento térmico y la ausencia de puntos inaceptables tras el tratamiento térmico;
- el mantenimiento de las propiedades ópticas y energéticas virtualmente invariantes tras el tratamiento térmico lo que permite el uso de productos que han sido o no tratados térmicamente uno al lado del otro ("autoemparejabilidad"): con poco cambio, o nada en absoluto, en el color en la transmisión y reflexión ($\Delta E^* \leq 8$, preferentemente ≤ 5 , más preferentemente ≤ 2) y/o con poco cambio, o nada en absoluto, en la transmisión lumínica y valores de energía y reflexión ($\Delta = |(\text{valor antes del tratamiento térmico}) - (\text{valor después del tratamiento térmico})| \leq 5$, preferentemente ≤ 3 , más preferentemente ≤ 1), en un acristalamiento sencillo;
- 20 • una estabilidad química adecuada para su utilización sin tratamiento térmico o para el intervalo de tiempo previo al tratamiento térmico y, en particular, un resultado de la prueba de la cámara climática o la prueba de pulverización con una sal de acuerdo con la norma EN1036-2012 que no proporciona ningún defecto o ninguna decoloración visible a simple vista después de 1 día, preferentemente después de 3 días.

25 Ciertamente, los inventores han observado que no solamente es esencial tener una capa hecha de un óxido (y no, como en muchos apilamientos de recubrimiento conocidos, 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 aún no se ha tratado térmicamente, sino que también es esencial tener una capa de óxido o nitruro de silicio rodeada por capas de óxido en el recubrimiento o recubrimientos dieléctricos internos, en particular para limitar la aparición de una bruma y la degradación de la

30 resistencia por cuadrado tras el tratamiento térmico; y finalmente que es esencial tener una capa de nitruro de silicio u óxido de silicio encima de una capa de óxido en el último recubrimiento dieléctrico, además de una capa de barrera que tiene como base óxido de zinc o constituida por un óxido de indio posiblemente dopado con estaño, en particular para la estabilidad química del producto no tratado térmicamente y para la autoemparejabilidad y ausencia de defectos tras el tratamiento térmico.

35 El primer dieléctrico de acuerdo con la invención comprende una capa hecha de un óxido, como una única capa o como la capa más baja. Convenientemente, 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 entre: Zn, Sn, Ti y Zr. Es preferentemente una capa de un óxido mixto de zinc-estaño, más preferentemente una capa de un óxido mixto de zinc-estaño, en la cual la proporción de zinc-estaño es casi un 50-50% en peso (Zn_2SnO_4), p. ej., un 52-48 % en peso. El óxido mixto de zinc-estaño puede ser

40 conveniente en el sentido de que tiene una buena tasa de depósito en comparación con, por ejemplo, SiO_2 o Al_2O_3 y/o en el sentido de que tiene una buena estabilidad en comparación con, por ejemplo, óxido de bismuto o ZnO puro. Además, podrá ser conveniente en el sentido de que tiene una tendencia menor a generar bruma tras el tratamiento térmico del apilamiento en comparación con, por ejemplo, los óxidos de Ti o Zr. La capa hecha de un óxido en contacto directo con el sustrato tiene convenientemente un grosor de al menos 15 nm, preferentemente al menos 20 nm. Estos valores de grosor mínimos permiten, entre otros, garantizar la estabilidad química del producto que no se ha tratado térmicamente, así como también garantizar la resistencia al tratamiento térmico.

El primer recubrimiento dieléctrico tiene preferentemente un grosor de al menos 15 nm, más preferentemente 20 nm. Su grosor es de preferentemente 55 nm como mucho, más preferentemente 50 nm como mucho.

50 Los autores han asignado la expresión "recubrimiento o recubrimientos dieléctricos internos" al recubrimiento o los recubrimientos dieléctricos rodeados por dos capas funcionales. En el caso de un apilamiento de recubrimiento con dos capas funcionales, existe un recubrimiento dieléctrico interno único. En el caso de un apilamiento de recubrimiento con tres capas funcionales, existen dos recubrimientos dieléctricos internos. En la siguiente memoria descriptiva cuando se hace referencia en general al recubrimiento dieléctrico interno, incluso si no se menciona específicamente, son válidas las mismas consideraciones para el caso en el que hay varios recubrimientos dieléctricos internos. El recubrimiento

55 dieléctrico interno de acuerdo con la invención comprende una capa hecha de un nitruro de silicio o un óxido de silicio con un grosor superior a 5 nm rodeado en ambas caras por capas hechas de un óxido que no es óxido de silicio con grosores superiores a 5 nm. Así pues, el recubrimiento dieléctrico interno de acuerdo con la invención comprende la siguiente secuencia: en un orden que comienza con el sustrato, pero no necesariamente en contacto directo:

óxido que no es SiO_2 // Si_3N_4 o SiO_2 // óxido que no es SiO_2 .

5 Las capas del recubrimiento dieléctrico interno hechas de un óxido que no es óxido de silicio con grosores superiores a 5 nm son, preferentemente, capas de óxido de al menos un elemento seleccionado entre Zn, Sn, Ti y Zr. Estas son preferentemente capas de un óxido mixto de zinc-estaño, más preferentemente capas de un óxido mixto de zinc-estaño, en las cuales la proporción de zinc-estaño es casi un 50-50% en peso (Zn_2SnO_4), p. ej., un 52-48 % en peso. Como alternativa, estas podrán ser capas de un óxido mixto de titanio-zirconio, p. ej., en una relación ponderal de Ti/Zr de aproximadamente 65/35. Las capas del recubrimiento dieléctrico interno hechas de un óxido que no es óxido de silicio 10 podrán ellas mismas estar formadas por una o más capas. Tienen, preferentemente, un grosor de al menos 5 nm, al menos 8 nm o al menos 10 nm, más preferentemente al menos 12 nm o al menos 15 nm. Su grosor es de preferentemente 50 nm como mucho o 40 nm como mucho, más preferentemente 30 nm como mucho. Convenientemente, la capa del recubrimiento dieléctrico interno hecha de un óxido que no es óxido de silicio ubicado bajo la capa del recubrimiento dieléctrico interno hecha de un nitruro de silicio o un óxido de silicio, es más grueso que el de la ubicada encima de esta última. Esto podrá mejorar la "autoemparejabilidad" del producto.

15 La capa del recubrimiento dieléctrico interno hecha de un nitruro de silicio u óxido de silicio con grosores superiores a 5 nm, preferentemente tiene un grosor de al menos 8 nm o de al menos 10 nm, más preferentemente al menos 12 nm. Su grosor es de preferentemente 55 nm como mucho o 50 nm como mucho, más preferentemente 45 nm como mucho. Preferentemente, se prefiere el nitruro de silicio al óxido de silicio, ya que podrá ser más fácil depositarlo industrialmente mediante la pulverización magnetrónica y debido a que un índice de refracción ligeramente superior al del óxido de silicio 20 ($n_{\text{SiN}} = 2.0$; $n_{\text{SiO}_2} = 1.5$) permite que se obtengan unas propiedades optico-energéticas aún mejores. Como alternativa, esta capa podría ser preferentemente una capa de óxido de aluminio o nitruro de aluminio, sin embargo, no se prefirió esta solución principalmente por razones de la durabilidad del recubrimiento.

El recubrimiento dieléctrico interno tiene preferentemente un grosor de al menos 24 nm o al menos 30 nm, más preferentemente al menos 35 nm o al menos 40 nm. Su grosor es de preferentemente 150 nm como mucho o 120 nm como mucho, más preferentemente 100 nm como mucho.

25 Como la capa más externa directamente debajo de la capa funcional, y en contacto con esta, al menos uno de los recubrimientos dieléctricos con una capa funcional superpuesta a ellos (es decir, el primer recubrimiento dieléctrico o un recubrimiento dieléctrico interno), o preferentemente cada recubrimiento dieléctrico con una capa funcional superpuesta a ellos, podrá también comprender convenientemente una capa que tiene como base óxido de zinc, a veces denominada como capa de "nucleación" o "humectación", que favorece el crecimiento de la plata encima de ella y ayuda a 30 incrementar la resistencia por cuadrado del producto. La capa que tiene como base óxido de zinc podrá estar constituida por óxido de zinc o, posiblemente, estar dopada con otros metales, p. ej., aluminio, en una proporción generalmente de un 10% en peso como mucho, de manera preferente aproximadamente un 2% en peso. Ésta preferentemente tiene un grosor de 15 nm como mucho, preferentemente está comprendida en el intervalo entre 1.5 y 10 nm, más preferentemente entre 3 y 10 nm.

35 De acuerdo con la invención, el apilamiento comprende una capa de barrera directamente superpuesta sobre la última capa funcional más alejada del sustrato, es decir, por encima de dicha última capa funcional y en contacto con ella. La capa de barrera tiene como base óxido de zinc (es decir, comprende Zn en una cantidad de al menos un 55% at., preferentemente al menos un 60% at., más preferentemente al menos un 70% at., aún más preferentemente al menos un 80% at., de la parte metálica del óxido) o está constituida por un óxido de indio, posiblemente dopado con estaño. 40 Más preferentemente, dicha barrera está constituida por un óxido de zinc, posiblemente dopado con aluminio o por un óxido de indio, posiblemente dopado con estaño. Aún más preferentemente, dicha capa de barrera es una capa de ZnO puro (designado iZnO) o una capa de óxido de zinc dopado con aluminio (designado AZO) en una proporción de un 10% en peso como mucho, preferentemente de aproximadamente un 2% en peso. Estos tipos de barrera tienen la ventaja de mejorar la "autoemparejabilidad" del producto y la resistencia por cuadrado. La capa de barrera preferentemente tiene un grosor de 20 nm como mucho o 18 nm como mucho, más preferentemente 16 nm como mucho, preferentemente está 45 comprendida en el intervalo entre 1 y 18 nm o entre 2 y 18 nm, más preferentemente entre 3 y 16 nm.

El último recubrimiento dieléctrico de acuerdo con la invención más alejado del sustrato comprende, en un orden que comienza en el sustrato: una capa hecha de un óxido que no es óxido de silicio con un grosor superior a 3 nm y una capa hecha de un nitruro de silicio o un óxido de silicio con un grosor superior a 10 nm.

50 La capa del último recubrimiento dieléctrico hecha de un óxido con grosores superiores a 3 nm es, preferentemente, una capa de óxido de al menos un elemento seleccionado entre Zn, Sn, Ti y Zr. Es preferentemente una capa de un óxido mixto de zinc-estaño, más preferentemente una capa de un óxido mixto de zinc-estaño, en la cual la proporción de zinc-estaño es casi un 50-50% en peso (Zn_2SnO_4). Tiene preferentemente un grosor de al menos 4 nm, más preferentemente al menos 5 nm o al menos 6 nm. Su grosor es de preferentemente 25 nm como mucho o 20 nm como mucho, más 55 preferentemente 18 nm como mucho o 15 nm como mucho.

Por encima de esta capa de óxido del último recubrimiento dieléctrico, pero no necesariamente en contacto directo con él, está la capa hecha de un nitruro de silicio o un óxido de silicio con un grosor superior a 10 nm. Tiene preferentemente un grosor de al menos 12 nm o al menos 14 nm, más preferentemente al menos 15 nm o al menos 16 nm. Su grosor es de preferentemente 40 nm como mucho o 35 nm como mucho, más preferentemente 30 nm como mucho o 25 nm como mucho. Generalmente, se prefiere el nitruro de silicio al óxido de silicio, ya que podrá ser más fácil depositarlo industrialmente mediante la pulverización magnetróica y debido a que podrá 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 podrá ser la última capa del apilamiento de recubrimiento. Como alternativa, esta capa podría ser preferentemente una capa de óxido de aluminio o nitruro de aluminio, sin embargo, no se prefirió esta solución principalmente por razones de la durabilidad del recubrimiento.

Convenientemente, el último recubrimiento dieléctrico podrá comprender una capa final protectora que forme la última capa del apilamiento de recubrimiento. Esta preferentemente estará constituida por un óxido u óxido subestequiométrico de al menos un elemento seleccionado entre Ti y Zr, más preferentemente de un óxido mixto de titanio-circonio, p. ej., con una relación ponderal de Ti/Zr de casi 65/35. Una capa de este tipo podrá mejorar la estabilidad química y/o mecánica del acristalamiento. Esta capa superior protectora tiene preferentemente un grosor de al menos 3 nm, más preferentemente 5 nm. Su grosor es de preferentemente 15 nm como mucho o 12 nm como mucho, más preferentemente 10 nm como mucho o 8 nm como mucho.

El último recubrimiento dieléctrico tiene preferentemente un grosor de al menos 10 nm o al menos 15 nm, más preferentemente al menos 20 nm o al menos 22 nm. Su grosor es de preferentemente 80 nm como mucho o 60 nm como mucho, más preferentemente 50 nm como mucho o 48 nm como mucho.

Los recubrimientos dieléctricos podrán además comprender una o más capas dieléctricas diferentes, debiendo respetarse los contactos directos entre las capas descritos anteriormente como esenciales: por ejemplo, una o más capas de material dieléctrico hechas de óxido, nitruro u oxinitruro metálico, preferentemente ZnO, TiO₂, SnO₂, Si₃N₄, ZrO₂, óxido mixto de zinc-estaño u óxido mixto de titanio-circonio. En el caso de un óxido mixto de zinc-estaño, este podrá tener una proporción de zinc-estaño de casi un 50-50% en peso o una proporción de zinc-estaño de casi un 90-10% en peso.

Convenientemente, un recubrimiento dieléctrico interno podrá comprender un material dieléctrico con un índice de refracción superior a 2.2. Este tipo de material podrá ciertamente permitir que se incremente aún más la selectividad del acristalamiento. Es preferentemente un óxido de al menos un elemento seleccionado entre Ti, Nb y Zr, más preferentemente de un óxido mixto de titanio-circonio, p. ej., con una relación ponderal de Ti/Zr de casi 65/35.

Las capas funcionales que refleja la radiación infrarroja son preferentemente capas con una base de plata que podrán estar constituidas por plata o, posiblemente, estar dopadas con paladio u oro, por ejemplo, en una proporción de un 5% en peso como mucho, preferentemente de aproximadamente un 1% en peso. La incorporación de una pequeña cantidad de un agente dopante en la capa con una base de plata podrá mejorar la estabilidad química del apilamiento. Las capas funcionales tienen convenientemente un grosor de al menos 6 nm o al menos 8 nm, preferentemente al menos 9 nm. Su grosor es de preferentemente 22 nm como mucho o 20 nm como mucho, más preferentemente 18 nm. Estos intervalos de grosor podrán hacer posible que se logre la función antisolar y de baja emisividad deseada a la vez que se mantiene una buena transmisión de la luz. En un apilamiento de recubrimiento con dos capas funcionales podrá preferirse que el grosor de la segunda capa funcional, que está más alejada de sustrato, sea ligeramente superior que la de la primera para obtener una mejor selectividad. En el caso de un apilamiento de recubrimiento con dos capas funcionales, la primera capa funcional podrá tener un grosor, por ejemplo, comprendido entre 8 y 18 nm y la segunda capa funcional podrá tener un grosor comprendido entre 10 y 20 nm.

En algunas realizaciones de la invención, el apilamiento también podrá comprender una capa de barrera superpuesta directamente sobre (es decir, por encima y en contacto directo con ella) al menos una o preferentemente en cada capa funcional que no sea la última capa funcional. La capa de barrera tiene como base óxido de zinc (es decir, comprende Zn en una cantidad de al menos un 50% at., preferentemente al menos un 60% at., más preferentemente al menos un 70% at., aún más preferentemente al menos un 80% at., de la parte metálica del óxido) o está constituida por un óxido de indio, posiblemente dopado con estaño. Más preferentemente, dicha barrera está constituida por un óxido de zinc, posiblemente dopado con aluminio o por un óxido de indio, posiblemente dopado con estaño. Aún más preferentemente, la capa de barrera es una capa de ZnO puro (designado iZnO) o una capa de óxido de zinc dopado con aluminio (designado AZO) en una proporción de un 10% en peso como mucho, preferentemente de aproximadamente un 2% en peso. Estos tipos de barrera tienen la ventaja de mejorar la "autoemparejabilidad" del producto y la resistencia por cuadrado. La capa de barrera preferentemente tiene un grosor de 20 nm como mucho o 18 nm como mucho, más preferentemente 16 nm como mucho, preferentemente está comprendida en el intervalo entre 1 y 18 nm o entre 2 y 18 nm, más preferentemente entre 3 y 16 nm.

En algunas realizaciones de la invención, el apilamiento de capas finas comprende al menos, o está constituido por, en un orden que comienza en el sustrato:

- (i) una capa de óxido mixto de zinc-estaño con un grosor comprendido en el intervalo entre 20 y 40 nm,
- (ii) una capa de óxido de zinc, posiblemente dopado, con un grosor comprendido en el intervalo entre 3 y 10 nm,
- 5 (iii) una primera capa funcional con una base de plata con un grosor comprendido en el intervalo entre 9 y 17 nm,
- (iv) una capa de barrera de óxido de zinc, posiblemente dopado con aluminio, con un grosor comprendido en el intervalo entre 2 y 16 nm,
- (v) opcionalmente, una capa de óxido de zinc o una capa con una base de óxido de zinc que comprende otro metal (p. ej., Al) con una relación ponderal de Zn/metal de al menos 80/20, preferentemente de al menos
- 10 90/10, con un grosor comprendido en el intervalo entre 4 y 10 nm,
- (vi) una capa de óxido mixto de zinc-estaño con un grosor comprendido en el intervalo entre 10 y 50 nm,
- (vii) una capa de nitruro de silicio con un grosor comprendido en el intervalo entre 10 y 50 nm,
- (viii) una capa de óxido mixto de zinc-estaño con un grosor comprendido en el intervalo entre 5 y 50 nm,
- 15 (ix) una capa de óxido de zinc, posiblemente dopado, con un grosor comprendido en el intervalo entre 3 y 10 nm,
- (x) una segunda capa funcional con una base de plata con un grosor comprendido en el intervalo entre 10 y 20 nm,
- (xi) una capa de barrera de óxido de zinc, posiblemente dopado con aluminio, con un grosor comprendido en el intervalo entre 2 y 16 nm,
- 20 (xii) opcionalmente, una capa de óxido de zinc o una capa con una base de óxido de zinc que comprende otro metal (p. ej., Al) con una relación ponderal de Zn/metal de al menos 80/20, preferentemente de al menos 90/10, con un grosor comprendido en el intervalo entre 4 y 10 nm,
- (xiii) una capa de óxido mixto de zinc-estaño con un grosor comprendido en el intervalo entre 3 y 20 nm,
- (xiv) una capa de nitruro de silicio con un grosor comprendido en el intervalo entre 10 y 35 nm, y
- 25 (xv) opcionalmente, una capa de óxido mixto de titanio-zirconio con un grosor comprendido en el intervalo entre 3 y 10 nm.

En estas realizaciones de la invención, los grosores de la capa (vi) o, cuando proceda, la suma de los grosores de las capas (v) y (vi) es convenientemente superior que la suma de los grosores de las capas (viii) y (ix).

En otras realizaciones de la invención, el recubrimiento dieléctrico interno comprende al menos, o está constituido por, en un orden que comienza en el sustrato:

- 30 (i) opcionalmente, una capa de óxido de zinc o una capa con una base de óxido de zinc que comprende otro metal (p. ej., Al) con una relación ponderal de Zn/metal de al menos 80/20, preferentemente de al menos 90/10, con un grosor comprendido en el intervalo entre 4 y 10 nm,
- (ii) una capa de óxido mixto de zinc-estaño con un grosor comprendido en el intervalo entre 10 y 30 nm,
- 35 (iii) una capa de nitruro de silicio con un grosor comprendido en el intervalo entre 10 y 45 nm,
- (iv) una capa de óxido mixto de zinc-estaño con un grosor comprendido en el intervalo entre 5 y 30 nm,
- (v) una capa de óxido de zinc, posiblemente dopado, con un grosor comprendido en el intervalo entre 3 y 10 nm,

así como también una capa de óxido mixto de titanio-circonio con un grosor comprendido en el intervalo entre 2 y 30 nm entre las capas (ii) y (iii) o entre las capas (iii) y (iv) o dos capas de óxido mixto de titanio-circonio con un grosor comprendido en el intervalo entre 2 y 30 nm, una entre las capas (ii) y (iii) y la otra entre las capas (iii) y (iv).

- 40 En estas realizaciones de la invención, el grosor de la capa (ii) o, cuando proceda, la suma de los grosores de las capas (i) y (ii), a la cual se podrá querer añadir el grosor de una capa de óxido mixto de titanio-circonio, es convenientemente superior a la suma de los grosores de las capas (iv) y (v), a la cual se podrá querer añadir el grosor de una capa de óxido mixto de titanio-circonio.

45 Las unidades de acristalamiento de acuerdo con la invención se utilizan preferentemente en unidades de acristalamiento múltiples, p. ej., unidades de acristalamiento dobles o triples. Podrán tener las siguientes propiedades:

Apilamiento de recubrimiento con 2 capas funcionales	Acrislamiento sencillo (SG, por sus siglas en inglés)	Acrislamiento doble (DG, por sus siglas en inglés) tal como se ha definido anteriormente
LT antes o después del tratamiento térmico	-	≥ 68%
LRc antes o después del tratamiento térmico	≤15%	-
LRg antes o después del tratamiento térmico	≤15%	-
ET antes o después del tratamiento térmico	<45%	-
ΔLT, ΔLRc, ΔLRg, ΔET, ΔERc, ΔErg	≤ 5, ≤ 3, ≤ 1	-

antes/después del tratamiento térmico			
R ² antes o después del tratamiento térmico		entre 1.0 y 3.5 Ω/□	-
g antes o después del tratamiento térmico		-	≤ 41%
Δg antes/después del tratamiento térmico		-	≤ 5%, ≤ 3%, ≤ 1%
Selectividad			≥ 1.75
Color en la transmisión antes o después del tratamiento térmico	L*	entre 88 y 94	
	a*	entre -6 y 4	
	b*	entre -4 y +4	
ΔE* en la transmisión		≤ 8, ≤ 5, ≤ 2	≤ 8, ≤ 5, ≤ 2
Color en el lateral del cristal de reflexión en SG o lateral externo en DG antes o después del tratamiento térmico	L*	entre 25 y 40	
	a*	entre -4 y +3	
	b*	entre -16 y -0	
ΔE* en la reflexión (vidrio o ext.)		≤ 8, ≤ 5, ≤ 2	≤ 8, ≤ 5, ≤ 2
Emisividad		< 0.038, < 0.025	

Apilamiento de recubrimiento con 3 capas funcionales	Acrislamiento sencillo (SG, por sus siglas en inglés)	Acrislamiento doble (DG, por sus siglas en inglés) tal como se ha definido anteriormente
LT antes o después del tratamiento térmico		entre 50% y 65%
ΔE* en la transmisión	≤ 8, ≤ 5	≤ 8, ≤ 5
ΔE* en la reflexión (vidrio o ext.)	≤ 8, ≤ 5	≤ 8, ≤ 5
Selectividad		≥ 1.9

A continuación se describirán realizaciones particulares de la invención a modo de ejemplo haciendo referencia a los Ejemplos 1-10 y los ejemplos comparativos 1-4.

- 5 Todos los grosores de los ejemplos y ejemplos comparativos se proporcionan en Angströms. Todas las capas se han depositado utilizando la pulverización catódica asistida por campo magnético al vacío. Cuando tuvo lugar el tratamiento térmico, éste se realizó en las siguientes condiciones, curado en un horno estático a 670 °C durante 9 min. 30 s.

Ejemplos 1-8

- 10 Los apilamientos de capas registrados en la Tabla I se depositaron sobre una lámina de vidrio y posteriormente se trataron térmicamente. Los ejemplos 2 a 4 son ejemplos de referencia ya que la capa de óxido de zinc exterior en el apilamiento de recubrimiento tiene un grosor de solo 30Å, que no es un grosor mayor de 3 nm como se estipula en el punto (iv) de la reivindicación 1. Se proporcionan los valores de resistencia por cuadrado en la tabla, antes y después del tratamiento térmico, donde se muestra que este tratamiento ha modificado los valores muy poco ($\Delta < 0.4$). Éstas unidades de acristalamiento han demostrado ser "autoemparejables" y "templables". El producto tratado térmicamente no mostró bruma o puntos y antes del tratamiento térmico el producto presentó una buena estabilidad química.

- 15 Se midieron las siguientes propiedades en las muestras de acuerdo con el Ejemplo 1a, Ejemplo 7 y Ejemplo 8 antes del tratamiento térmico y se calcularon las variaciones Δ entre los valores antes y después del tratamiento térmico:

	Ej. 1 ^a		Ej. 7	Ej. 8
	Acrislamiento sencillo (SG)	Acrislamiento doble (DG) tal como se ha definido anteriormente	Acrislamiento sencillo (SG)	Acrislamiento sencillo (SG)
LT		70.3%	79.5%	78.5%
LRc (capa o int.)		13.3%	7.6%	8.0%
LRg (vidrio o ext.)		14%	7.9%	9.2%
ET		36%		
G		38.7%		

Δ LT antes/después del tratamiento térmico		0.8	0.8	1.2
Δ LRc antes/después del tratamiento térmico		0.3	0.5	1.2
Δ LRg antes/después del tratamiento térmico		0.6	0.8	0.5
Color en la transmisión	L*	90.8	91.4	91.0
	a*	-0.6	-2.3	-2.2
	b*	2.8	1.6	1.8
Δ E* en la transmisión		2.6	1.6	1.6
Color en el lateral del cristal de reflexión	L*	34.3	34.0	36.5
	a*	-1.9	-2.5	-3.7
	b*	-5.9	-7.1	-4.4
Δ E* en la reflexión (vidrio)		3.9	2.7	3.4
Color en el lateral de la capa de reflexión	L*		33.3	34.1
	a*		-6.71	-13.0
	b*		-4.8	-2.5
Δ E* en la reflexión (capa)		1.1	2.8	4.2

Ejemplo 9

Se depositó un ejemplo de apilamiento de recubrimiento con tres capas funcionales de acuerdo con la invención sobre una lámina de vidrio tal y como se muestra en la Tabla II.

- 5 Este tipo de apilamiento de recubrimiento es resistente al tratamiento térmico y es autoemparejable ($\Delta E^* < 8$). En el acristalamiento doble (tal como se ha definido anteriormente) se proporciona un valor de LT comprendido entre un 50 y un 65% y una selectividad superior a 1.9.

Ejemplos comparativos 1 Y 2

- 10 Los apilamientos de capas no de acuerdo con la invención registrados en la Tabla III se depositaron sobre una lámina de vidrio y posteriormente se trataron térmicamente. Se proporcionan los valores de resistencia por cuadrado en la tabla, antes y después del tratamiento térmico, donde se muestra que este tratamiento ha modificado los valores de manera importante. Por lo tanto, estas unidades de acristalamiento no se pueden considerar "autoemparejables". Además, en estos ejemplos comparativos de desarrolló una bruma densa perceptible a simple vista tras el tratamiento térmico.

La comparación entre el Ejemplo Comparativo I y los ejemplos de acuerdo con la invención demuestran:

- 15
- la ventaja de tener una capa de óxido o nitruro de silicio rodeado por capas de óxido en el recubrimiento o los recubrimientos dieléctricos internos, en particular para limitar la aparición de una bruma e incrementar la resistencia por cuadrado tras el tratamiento térmico, lo que conlleva un incremento probable de la emisividad y
 - la ventaja de tener una capa de nitruro de silicio por encima de una capa de óxido en el último recubrimiento dieléctrico, en particular para la autoemparejabilidad.

- 20 El Ejemplo Comparativo 2 muestra un apilamiento de recubrimiento en el cual la capa en contacto con el vidrio está hecha de nitruro y no de un óxido como en la presente invención. Las muestras de acuerdo con este ejemplo se sometieron a las pruebas de la cámara climática y la prueba de la pulverización con sal ("pulverización con sal neutra") de acuerdo con la norma EN 1096-2012 antes de cualquier tratamiento térmico. Después de tan sólo 1 día en la cámara climática las muestras de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 2 se degradaron más que aquellas de acuerdo con el Ejemplo 1; ocurrió lo mismo después de 3 días. Después de tan sólo 1 día en el pulverizado de sal las muestras de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 2 se degradaron más que aquellas de acuerdo con el Ejemplo 1; ocurrió lo mismo
- 25 después de 2 días. Estas degradaciones fueron evidentes mediante la aparición de puntos y/o defectos visibles a simple vista. 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 ha sido tratado térmicamente.

En las siguientes tablas:

- ZSO5 representa un óxido mixto de zinc-estaño en el cual la proporción de zinc-estaño es casi un 50-50% en peso ($Zn_2Sn_2O_4$)
 - AZO representa un óxido de zinc dopado con aluminio en una proporción aproximada de un 2% en peso
 - SiN representa un nitruro de silicio
 - TZO representa un óxido mixto de titanio-zirconio en una relación ponderal de Ti/Zr de aproximadamente 65/35
- 5

Tabla I

	vidrio	ZSO5	ZnO	Ag	AZO	ZnO	ZSO5	SiN	ZSO5	ZnO	Ag	AZO	ZnO	ZSO5	SiN	antes del tratamiento térmico	después del tratamiento térmico	
ej. 1	320	80	120	150	80	207	200	207	80	135	150	70	33	170	$R^2 = 1.85 \Omega/\square$	$R^2 = 1.51 \Omega/\square$		
ej. 1a	333	80	136	30	80	209	350	239	60	145	30	70	38	240				
ej. 2	vidrio	ZSO5	ZnO	Ag	AZO	ZnO	ZSO5	SiN	ZSO5	ZnO	Ag	AZO	ZnO	SiN				
	310	80	112	150	60	100	200	300	60	152	150	30	190		$R^2 = 1.80 \Omega/\square$	$R^2 = 1.50 \Omega/\square$		
ej. 3	310	80	112	150	60	100	150	350	60	152	150	30	190		$R^2 = 1.81 \Omega/\square$	$R^2 = 1.43 \Omega/\square$		
ej. 4	310	80	112	150	60	100	100	400	60	152	150	30	190		$R^2 = 1.79 \Omega/\square$	$R^2 = 1.46 \Omega/\square$		
ej. 5	vidrio	ZSO5	ZnO	Ag	AZO	ZnO	ZSO5	SiO2	ZSO5	ZnO	Ag	AZO	ZnO	SiN				
	310	80	112	150	60	100	150	400	60	152	150	30	190		$R^2 = 1.81 \Omega/\square$	$R^2 = 1.50 \Omega/\square$		
ej. 6	vidrio	ZSO5	ZnO	Ag	AZO	ZnO	ZSO5	TZO	SiN	TZO	ZSO5	ZnO	Ag	AZO	ZnO	SiN		
	327	80	105	50	80	246	50	232	48	246	80	174	50	70	76	180	$R^2 = 1.70 \Omega/\square$	$R^2 = 1.31 \Omega/\square$
ej. 7	vidrio	ZSO5	ZnO	Ag	AZO	ZSO5	SiN	ZSO5	TZO	ZnO	Ag	AZO	ZSO5	SiN				
	312	50	123	40	287	350	142	40	50	151	40	117	240		$R^2 = 1.63 \Omega/\square$	$R^2 = 1.26 \Omega/\square$		
ej. 8	vidrio	ZSO5	ZnO	Ag	AZO	ZSO5	SiN	ZSO5	ZnO	Ag	AZO	ZSO5	SiN	TZO				
	312	50	128	40	284	350	179	50	141	40	108	220	20		$R^2 = 1.4 \Omega/\square$	$R^2 = 1.2 \Omega/\square$		

Tabla II

	vidrio	ZSO5	ZnO	Ag	AZO	ZSO5	SiN	ZSO5	ZnO	Ag	AZO	ZSO5	SiN	ZnO	Ag	AZO	ZSO5	SiN	TZO
ej. 9	420	56	124	30	217	350	167	50	118	30	136	350	86	50	154	30	54	200	30

Tabla III

	vidrio	ZSO5	ZnO	Ag	AZO	ZSO5	ZnO	Ag	AZO	ZSO5	ZnO	Ag	AZO	ZSO5	ZnO	Ag	AZO	ZSO5	SiN			
ej. comp. 1	vidrio	ZSO5	ZnO	Ag											antes del tratamiento térmico	después del tratamiento térmico						
	239	80	80.7	40	50	677	80	117	40	50	275									$R^2 = 1.93 \Omega/\square$	$R^2 = 3.50 \Omega/\square$	
																					$\epsilon = 0.023$	$\epsilon = 0.034$
ej. comp. 2	vidrio	SIN	ZSO	ZnO	Ag	AZO	ZSO	ZnO	AlN	ZSO5	ZnO	Ag	AZO	ZnO	Ag	AZO	ZnO	Ag	ZSO5	SiN		
	430	41	77	83	50	25	13	500	118	80	112	150	60	100	200							

Ejemplo 10 y ejemplos comparativos 3 y 4

Un ejemplo de un apilamiento de recubrimiento de acuerdo con la invención y dos Ejemplos Comparativos no de acuerdo la invención se depositaron sobre una lámina de vidrio de la siguiente manera:

vidrio	ZSO5	ZnO	Ag	AZO	ZnO	ZSO5	SiN	ZSO5	ZnO	Ag	AZO	ZSO5	SiN	TZO
ej.10	260	80	112	50	60	250	200	250	60	142	50	85	240	40
ej. comp. 3	310	80	112	150	60	100	200	300	60	152	150	-	240	40
ej. comp. 4	310	80	112	75	60	100	350	150	60	142	75	-	190	120

5 Se observaron las siguientes propiedades:

	antes del tratamiento térmico		Δ antes/después del tratamiento térmico	
	Pulverización con sal neutra 1 día	Pulverización con sal neutra 2 días	ΔLT	ΔET
ej. 10	4	3.5	1.1	1.1
ej. comp. 3	1	1	7.9	4.2
ej. comp. 4	4	1	6.2	2.9

Los resultados de la prueba de pulverización con sal neutra se proporcionan en esta tabla en una escala de 1 a 5, donde 5 no está degradado y 1 está muy degradado.

10 La comparación entre el ejemplo 10 y los ejemplos comparativos 3 y 4, muestran los efectos ventajosos de la presencia de la capa hecha de un óxido que no es óxido de silicio en el recubrimiento dieléctrico superior, entre la capa de barrera y la capa de nitruro de silicio: resistencia mucho mejor a la pulverización con sal neutra y un cambio mucho menor en la transmisión de energía y luz debida al tratamiento térmico.

REVINDICACIONES

1. Un acristalamiento que comprende un sustrato transparente provisto de un apilamiento de capas finas que comprende una disposición alternante de n capas funcionales que reflejan la radiación infrarroja y n+1 recubrimientos dieléctricos, donde $n > 1$, de modo que cada capa funcional está rodeada por recubrimientos dieléctricos, y una capa de barrera superpuesta directamente sobre la última capa funcional más alejada del sustrato caracterizado por que:
- 5 (i) el primer recubrimiento dieléctrico más cercano al sustrato comprende una capa hecha de un óxido, en contacto directo con el sustrato,
- (ii) el recubrimiento o recubrimientos dieléctricos internos rodeados por dos capas funcionales comprenden una capa hecha de un nitruro de silicio o un óxido de silicio con un grosor superior a 5 nm rodeado en ambas caras por capas hechas de un óxido que no es óxido de silicio con grosores superiores a 5 nm,
- 10 (iii) la capa de barrera tiene como base óxido de zinc o está constituida por un óxido de indio posiblemente dopado con estaño y
- (iv) el último recubrimiento dieléctrico más alejado del sustrato comprende, en un orden que comienza en el sustrato: una capa hecha de un óxido que no es óxido de silicio con un grosor superior a 3 nm y una capa hecha de un nitruro de silicio o un óxido de silicio con un grosor superior a 10 nm.
- 15 2. Un acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la capa hecha de un óxido en contacto directo con el sustrato es una capa de un óxido mixto de zinc-estaño.
3. Un acristalamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el cual la capa hecha de un óxido en contacto directo con el sustrato tiene un grosor de al menos 20 nm.
- 20 4. Un acristalamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual las capas hechas de un óxido que no es óxido de silicio del recubrimiento o los recubrimientos dieléctricos internos están hechas de un óxido mixto de zinc-estaño.
5. Un acristalamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual cada recubrimiento dieléctrico, con una capa funcional superpuesta sobre este, comprende una capa con una base de óxido de zinc, directamente por debajo de la capa funcional y en contacto con esta.
- 25 6. Un acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual cada capa con una base de óxido de zinc, directamente por debajo de la capa funcional y en contacto con esta, tiene un grosor de 15 nm como máximo, preferentemente en el intervalo entre 3 y 10 nm.
7. Un acristalamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual por encima de cada capa funcional, y en contacto directo con estas, el apilamiento comprende una capa de barrera hecha de un óxido de zinc dopado posiblemente con aluminio o un óxido de indio posiblemente dopado con estaño.
- 30 8. Un acristalamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la capa de barrera, o cada capa de barrera, tiene un grosor de 20 nm como máximo, preferentemente en el intervalo entre 2 y 18 nm.
9. Un acristalamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el último recubrimiento dieléctrico comprende además una capa final protectora que forma la última capa del apilamiento y está constituida por un óxido, posiblemente un óxido subestequiométrico, de al menos un elemento seleccionado entre Ti y Zr.
- 35 10. Un acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el cual la capa final protectora tiene un grosor de 15 nm como máximo, preferentemente en el intervalo entre 3 y 10 nm.
11. Un acristalamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el apilamiento de capas finas comprende al menos, o está constituido por, en un orden que comienza en el sustrato:
- 40 (i) una capa de óxido mixto de zinc-estaño con un grosor comprendido en el intervalo entre 20 y 40 nm,
- (ii) una capa de óxido de zinc, posiblemente dopado, con un grosor comprendido en el intervalo entre 3 y 10 nm,
- (iii) una primera capa funcional con una base de plata con un grosor comprendido en el intervalo entre 9 y 17 nm,
- 45 (iv) una capa de barrera de óxido de zinc, posiblemente dopado con aluminio, con un grosor comprendido en el intervalo entre 2 y 16 nm,
- (v) opcionalmente, una capa de óxido de zinc o una capa con una base de óxido de zinc que comprende otro metal (p. ej., Al) con una relación ponderal de Zn/metal de al menos 80/20, preferentemente de al menos 90/10, con un grosor comprendido en el intervalo entre 4 y 10 nm,
- (vi) una capa de óxido mixto de zinc-estaño con un grosor comprendido en el intervalo entre 10 y 50 nm,
- 50 (vii) una capa de nitruro de silicio con un grosor comprendido en el intervalo entre 10 y 50 nm,

- (viii) una capa de óxido mixto de zinc-estaño con un grosor comprendido en el intervalo entre 5 y 50 nm,
 - (ix) una capa de óxido de zinc, posiblemente dopado, con un grosor comprendido en el intervalo entre 3 y 10 nm,
 - (x) una segunda capa funcional con una base de plata con un grosor comprendido en el intervalo entre 10 y 20 nm,
- 5 (xi) una capa de barrera de óxido de zinc, posiblemente dopado con aluminio, con un grosor comprendido en el intervalo entre 2 y 16 nm,
- (xii) opcionalmente, una capa de óxido de zinc o una capa con una base de óxido de zinc que comprende otro metal (p. ej., Al) con una relación ponderal de Zn/metal de al menos 80/20, preferentemente de al menos 90/10, con un grosor comprendido en el intervalo entre 4 y 10 nm,
- 10 (xiii) una capa de óxido mixto de zinc-estaño con un grosor comprendido en el intervalo entre 3 y 20 nm,
- (xiv) una capa de nitruro de silicio con un grosor comprendido en el intervalo entre 10 y 35 nm, y
 - (xv) opcionalmente, una capa de óxido mixto de titanio-zirconio con un grosor comprendido en el intervalo entre 3 y 10 nm.
12. Un acristalamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el cual el apilamiento de capas finas comprende una capa de un material dieléctrico con un índice de refracción superior a 2.2 en al menos uno de los recubrimientos dieléctricos.
13. Un acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el cual el material dieléctrico con un índice de refracción superior a 2.2 es un óxido de al menos un elemento seleccionado entre Ti, Nb y Zr.
14. Un acristalamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 y 13, en el cual el recubrimiento dieléctrico interno comprende al menos, o está constituido por, en un orden que comienza en el sustrato:
- 20 (i) opcionalmente, una capa de óxido de zinc o una capa con una base de óxido de zinc que comprende otro metal (p. ej., Al) con una relación ponderal de Zn/metal de al menos 80/20, preferentemente de al menos 90/10, con un grosor comprendido en el intervalo entre 4 y 10 nm,
- 25 (ii) una capa de óxido mixto de zinc-estaño con un grosor comprendido en el intervalo entre 10 y 30 nm,
- (iii) una capa de nitruro de silicio con un grosor comprendido en el intervalo entre 10 y 45 nm,
 - (iv) una capa de óxido mixto de zinc-estaño con un grosor comprendido en el intervalo entre 10 y 30 nm,
 - (v) una capa de óxido de zinc, posiblemente dopado, con un grosor comprendido en el intervalo entre 3 y 10 nm,
- así como también una capa de óxido mixto de titanio-circonio con un grosor comprendido en el intervalo entre 2 y 30 nm entre las capas (ii) y (iii) o entre las capas (iii) y (iv) o dos capas de óxido mixto de titanio-circonio con un grosor comprendido en el intervalo entre 2 y 30 nm, una entre las capas (ii) y (iii) y la otra entre las capas (iii) y (iv).
- 30 15. Un acristalamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10 o 12-13, en el cual las capas hechas de un óxido que no es óxido de silicio del recubrimiento o los recubrimientos dieléctricos internos están hechas de un óxido mixto de titanio-zirconio.
- 35 16. Un acristalamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que muestra una variación en el color en la transmisión y en la reflexión entre el acristalamiento que no ha sido tratado térmicamente y el acristalamiento tratado térmicamente definido por un ΔE^* en un acristalamiento sencillo de 8 como máximo, preferentemente 5 como máximo.
- 40 17. Un acristalamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que muestra una variación en los valores de transmisión y reflexión de la energía y la luz entre el acristalamiento que no ha sido tratado térmicamente y el acristalamiento tratado térmicamente en un acristalamiento sencillo de 5 como máximo, preferentemente 3 como máximo.