

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 267**

51 Int. Cl.:

C03C 17/34 (2006.01)

B32B 17/10 (2006.01)

E06B 3/67 (2006.01)

G02B 1/11 (2015.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.02.2007 PCT/FR2007/050842**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.09.2007 WO07104874**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2007 E 07731660 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 1999079**

54 Título: **Sustrato transparente antirreflejante que presenta un color neutro en reflexión**

30 Prioridad:

10.03.2006 FR 0650811

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

11.01.2018

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)
18, AVENUE D'ALSACE
92400 COURBEVOIE, FR**

72 Inventor/es:

**REYMOND, VINCENT y
MARTIN, ESTELLE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 649 267 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

Sustrato transparente antirreflejante que presenta un color neutro en reflexión

La invención se refiere a un sustrato transparente, especialmente de vidrio, destinado para ser incorporado en un acristalamiento y provisto, al menos sobre una de sus caras, con un revestimiento antirreflejante.

- 5 Un revestimiento antirreflejante está generalmente constituido por un apilamiento de capas delgadas interferenciales, generalmente una alternancia de capas a base de un material dieléctrico de índices de refracción altos y bajos. Cuando se deposita sobre un sustrato transparente, dicho revestimiento tiene como función reducir su reflexión luminosa y aumentar su transmisión luminosa. Un sustrato recubierto de este modo tiene por lo tanto su relación luz transmitida/luz reflejada aumentada, lo que mejora la visibilidad de los objetos situados detrás de él. Cuando se busca alcanzar un efecto antirreflejante máximo, es preferible entonces equipar con este tipo de revestimiento a las dos caras sustrato.

Existen muchas aplicaciones para este tipo de producto: puede servir como acristalamiento en edificios, o acristalamiento en vitrinas de venta, por ejemplo como un expositor de tienda y un vidrio curvado arquitectónico, con el fin de distinguir mejor lo que se encuentra en la vitrina, incluso cuando la iluminación interior es baja en comparación con la iluminación exterior. También se puede utilizar como vidrio de mostrador.

- 15 Ejemplos de revestimientos antirreflejantes se describen en las patentes EP 0728712 y WO97/43224.

La mayoría de los revestimientos antirreflejantes desarrollados hasta ahora han sido optimizados para minimizar la reflexión luminosa en incidencia normal. De este modo, se sabe que, en incidencia normal, se pueden obtener valores de reflexión luminosa R_L muy bajos con apilamientos de cuatro capas con una alternancia de capa de índice alto/capa de índice bajo /capa de índice alto/capa de índice bajo. Las capas de índice alto son generalmente de TiO_2 , que presenta efectivamente un índice muy elevado, de aproximadamente 2,45 y las capas de índice bajo son con mayor frecuencia de SiO_2 .

Otras propiedades importantes que son la durabilidad mecánica del apilamiento y la resistencia del producto frente a los tratamientos térmicos, raramente se toman en cuenta. De forma similar, la apariencia óptica y estética del acristalamiento observado de forma oblicua, es decir con un ángulo de incidencia diferente de cero, se tratan muy poco en los acristalamientos antirreflejantes comercializados actualmente.

La apariencia en reflexión, principalmente la intensidad de la reflexión luminosa, no es, sin embargo, satisfactoria tan pronto como uno se aleja un poco de una visión perpendicular al acristalamiento. La resistencia mecánica y la resistencia termomecánica de estos tipos de apilamientos tampoco son satisfactorias.

Se han propuesto algunas soluciones para tener en cuenta un ángulo de vista oblicuo, pero éstas tampoco han dado una satisfacción completa: se puede citar, por ejemplo, la patente EP 0515847 que propone un apilamiento de dos capas del tipo TiO_2+SiO_2/SiO_2 o de tres capas del tipo $TiO_2+SiO_2/TiO_2/SiO_2$ depositadas por sol-gel, pero que no tiene prestaciones suficientemente buenas. Esta técnica de deposición también tiene el inconveniente de producir apilamientos de baja resistencia mecánica.

De forma general, los únicos revestimientos antirreflejantes propuestos hasta ahora cuyo color en reflexión evoluciona sensiblemente hacia el neutro cuando el ángulo de observación aumenta, presentan:

- bien una alta reflexión luminosa en incidencia normal;
- o bien resistencias mecánicas y químicas mediocres.

La solicitud de patente WO 2004/005210 describe apilamientos que presentan tanto una baja reflexión luminosa como una buena durabilidad, pero que presentan una gran variación de color en reflexión, que puede llegar incluso hasta el rojo, cuando el ángulo de observación varía.

La solicitud de patente WO 2005/016842 describe apilamientos en los que al menos una de las capas de índice alto comprende un nitruro mixto de silicio y de zirconio, en el que los iones silicio están sustituidos parcialmente por iones zirconio. Dichos apilamientos presentan simultáneamente una baja reflexión luminosa, una buena durabilidad y una baja variación del color en reflexión cuando varía el ángulo de observación. No obstante, los ensayos llevados a cabo por el solicitante han mostrado que dichos apilamientos, debido a la presencia misma del dopante o sustituyente zirconio en una cantidad relativamente grande, es decir que presenta habitualmente una tasa de sustitución de los cationes por Zr mayor a 5% molar, presentan una apariencia amarilla notoria en transmisión. Por ejemplo, para el apilamiento del ejemplo 1 de esta solicitud, se han medido valores de $a_{trans} = -1,5$ y $b_{trans} = 4$ en el sistema colorimétrico C.I.E., lo que no permite una amplia aplicación, por ejemplo en el campo de la construcción.

La presente invención no se refiere a apilamientos que tengan dicho dopante o sustituyente Zr. Preferentemente, cuando éstas no están constituidas por óxido de zirconio, ZrO_2 , dichas capas están exentas de zirconio. En el sentido de la presente descripción, se entiende por exento de zirconio que el Zr solamente está presente en las capas en la forma de impurezas inevitables.

5 La invención tiene como objetivo superar los inconvenientes anteriores, buscando desarrollar un revestimiento antirreflejante, es decir cuya reflexión luminosa sea inferior a 2% y preferentemente inferior a 1,5%, y que garantice al mismo tiempo una buena estética del acristalamiento, para cualquier ángulo de incidencia, una alta durabilidad mecánica y una buena resistencia a los tratamientos térmicos (recocido, temple, curvado, plegado) y esto sin comprometer la viabilidad económica y/o industrial de su fabricación.

10 La invención se refiere a un apilamiento antirreflejante de al menos una secuencia de cuatro capas que alterna capas de índices de refracción altos y bajos.

Más específicamente, la invención tiene como objetivo un sustrato transparente, especialmente de vidrio, que comprende sobre al menos una de sus caras, un revestimiento antirreflejante elaborado con un apilamiento (A) de capas delgadas de material dieléctrico con índices de refracción altos y bajos alternativamente, especialmente con efecto antirreflejante en incidencia normal, y que se define de la siguiente manera. Sucesivamente comprende, a partir de la superficie del sustrato:

15 - una primera capa 1 de índice alto, de índice de refracción n_1 comprendido entre 1,8 y 2,3 y de espesor geométrico e_1 comprendido entre 10 y 25 nm,

20 - una segunda capa 2 de índice bajo, de índice de refracción n_2 comprendido entre 1,40 y 1,55, de espesor geométrico e_2 comprendido entre 20 y 50 nm,

- una tercera capa 3 de índice alto, de índice de refracción n_3 comprendido entre 1,8 y 2,3, de espesor geométrico e_3 comprendido entre 110 y 150 nm, y

- una cuarta capa 4 de índice bajo, de índice de refracción n_4 comprendido entre 1,40 y 1,55, de espesor geométrico e_4 comprendido entre 60 y 95 nm,

25 estando comprendida la suma algebraica de los espesores geométricos $e_3 + e_1$ entre 125 y 160 nm.

El apilamiento (A) no presenta dopante ni sustituyente Zr y está presente sobre al menos una de las caras de dicho sustrato, estando la otra cara recubierta con otro revestimiento que tiene otra funcionalidad, por ejemplo del tipo antisolar, antiestática, capa calefactora, antivaho, antilluvia o antiincrustante, o también recubierto con otro apilamiento (A) antirreflejante tal como se ha descrito previamente, que puede ser diferente o idéntico al primero.

30 Todos los índices de refracción n_1 descritos en la presente descripción se dan a una longitud de onda de 550 nm.

Estudios llevados a cabo por el solicitante han mostrado, como se describirá a continuación, que dichos apilamientos por una parte están adaptados para garantizar una buena estética del sustrato para cualquier ángulo de incidencia y, por otra parte, son adecuados para soportar tratamientos térmicos.

35 En el sentido de la invención, por "capa" se entiende bien una capa única o bien una superposición de capas en la que cada una de ellas satisface el índice de refracción indicado y en la que la suma de sus espesores geométricos también mantiene con el valor indicado para la capa en cuestión.

Los mejores resultados y compromisos entre las diversas propiedades buscadas (tales como las descritas previamente) se han obtenido especialmente cuando al menos uno de los espesores geométricos y/o uno de los índices de las cuatro capas del apilamiento según la invención, se han elegido entre los siguientes intervalos:

40 - n_1 y/o n_3 son inferiores a 2,2 y están comprendidos ventajosamente entre 1,85 y 2,15, especialmente entre 1,90 y 2,10;

- e_1 está comprendido entre 12 y 20 nm;

- e_2 está comprendido entre 25 y 40 nm, preferentemente entre 30 y 40 nm;

- e_3 está comprendido entre 115 y 135 nm;

45 - e_4 está comprendido entre 75 y 95 nm; y

- la suma $e_3 + e_1$ está comprendida entre 130 y 155 nm.

Las capas según la invención generalmente son de un material dieléctrico, principalmente de tipo óxido, nitruro u oxinitruro metálico, como se explicará con mayor detalle posteriormente. Sin embargo, no se excluye que al menos una de ellas se modifique de forma que sea al menos un poco conductora, por ejemplo dopando un óxido metálico, por ejemplo para dar al apilamiento antirreflejante también una función antiestática.

La invención se refiere preferentemente a sustratos de vidrio, pero también se aplica a sustratos transparentes basados en un polímero, por ejemplo policarbonato.

Los criterios de espesor y de índice de refracción adoptados en la invención permiten obtener un efecto antirreflejante sobre una banda amplia de baja reflexión luminosa, presentando un tono neutro en transmisión y una buena estética en reflexión, para cualquier ángulo de incidencia bajo el que se observa el sustrato recubierto de este modo.

El sustrato de vidrio según la invención presenta un valor de reflexión luminosa R_L en incidencia normal muy bajo, típicamente inferior o igual a 2% o incluso 1,5% y una colorimetría satisfactoria en reflexión luminosa oblicua, es decir un color cuyo tono e intensidad se consideran aceptables desde un punto de vista estético, así como un color sensiblemente neutro en transmisión, y esto sin comprometer las propiedades de durabilidad mecánica y de resistencia a los tratamientos térmicos del apilamiento.

Más precisamente:

El sustrato de vidrio recubierto sobre ambas caras según la invención se caracteriza principalmente por una reducción de al menos 6% del valor de R_L en el visible, con respecto al sustrato sin recubrir. La elección de materiales de índice alto que presentan índices inferiores que los utilizados clásicamente, por ejemplo de aproximadamente 2,0, permite obtener buenos antirreflejantes que presentan propiedades ópticas, en particular R_L en incidencia normal, comparables, aunque ligeramente inferiores, a los obtenidos con materiales cuyo índice de refracción sea clásicamente próximo a 2,45, en particular TiO_2 .

- El presente sustrato se caracteriza en reflexión por valores de a^* y b^* en el sistema de colorimetría (L , a^* , b^*) tales que se obtiene la mayoría de las veces un color casi neutro y en el peor de los casos ligeramente verde o azul en incidencia normal, (evitando la apariencia de rojo o amarillo que se considera antiestética en numerosas aplicaciones, principalmente en el campo de la construcción). Además, se observa una evolución del color hacia el neutro absoluto cuando varía el ángulo de observación, es decir cuando el ángulo de incidencia es diferente de cero.

- El tono del sustrato en transmisión es neutro, evitando una apariencia amarillenta que se considera antiestética en numerosas aplicaciones, principalmente en el campo de la construcción.

- Las propiedades de resistencia mecánica (resistencia a la abrasión, a las rayaduras, a la limpieza) y de resistencia a los tratamientos térmicos (recocido, temple, curvado) de los apilamientos de capas del sustrato transparente, aumentan de forma significativa, principalmente gracias al uso de materiales con un índice más moderado, tales como SnO_2 , Si_3N_4 , $Sn_xZn_yO_z$, $TiZnO_x$ o $Si_xTi_yO_z$.

Además, siempre con respecto al TiO_2 utilizado hasta entonces, estos materiales presentan, además de sus mejores propiedades mecánicas, la ventaja de tener velocidades de deposición mucho más altas cuando se utiliza la técnica de deposición conocida como pulverización catódica. En este intervalo moderado de índices, se tiene igualmente una elección más amplia de materiales que se pueden depositar por pulverización catódica, lo que ofrece más flexibilidad en la fabricación industrial y más posibilidades para agregar funcionalidades suplementarias al apilamiento, como se explicará con detalle a continuación.

Los materiales más adecuados para constituir la primera y/o la tercera capas del apilamiento, es decir aquellas de mayor índice, son por ejemplo a base de óxido(s) metálico(s) elegido(s) entre el grupo constituido por óxido de zinc (ZnO), óxido de estaño (SnO_2), óxido de zirconio (ZrO_2), óxidos mixtos de estaño-zinc ($Sn_xZn_yO_z$), óxidos mixtos de zinc-titanio ($TiZnO_x$) o de silicio-titanio ($Si_xTi_yO_z$) o a base de nitruro(s) elegido(s) entre el grupo constituido por el nitruro de silicio (Si_3N_4) y/o el nitruro de aluminio (AlN). Todos estos materiales pueden ser opcionalmente dopados para mejorar sus propiedades de resistencia química y/o mecánica y/o eléctrica.

Por ejemplo, la tercera capa de índice alto está constituida o comprende un óxido mixto de estaño/zinc o silicio/titanio.

Los materiales más adecuados para constituir la segunda y/o la cuarta capa del apilamiento A, es decir aquellas de bajo índice, son a base de óxido de silicio, de oxinitruro y/o de oxicarbonuro de silicio o también a base de un óxido mixto de silicio y aluminio, por ejemplo del tipo $SiOAlF_x$. Dicho óxido mixto tiende a tener una mejor durabilidad, principalmente química, que el SiO_2 puro (un ejemplo se da en la patente EP 791.562). Se puede ajustar la proporción respectiva de los

dos óxidos para obtener la mejora de la durabilidad esperada sin aumentar demasiado el índice de refracción de la capa.

5 Estos apilamientos presentan, como se describirá a continuación, una resistencia a la abrasión tal que la turbidez producida por un ensayo de Taber no excede aproximadamente 3-4% y una resistencia a los tratamientos térmicos tal que el producto puede templarse o curvarse con radios de curvatura inferiores a 1 metro e incluso en algunos casos con radios de curvatura del orden de 10 cm.

10 De este modo, los sustratos que incorporan dichas capas en su apilamiento pueden soportar, sin daño, tratamientos térmicos tales como recocido, temple, curvado o incluso plegado. Estos tratamientos térmicos no deben alterar las propiedades ópticas y esta funcionalidad es importante para los acristalamientos para mostradores de tiendas, ya que se trata de acristalamientos que deben soportar tratamientos térmicos a alta temperatura del tipo de curvado, temple, recocido o laminado, en los que los vidrios tienen que calentarse al menos a 120°C (laminado) y hasta 500-700°C (curvado, temple). Entonces se hace decisivo poder depositar las capas delgadas antes del tratamiento térmico sin que se esto presente ningún problema (depositar capas sobre un vidrio curvado es difícil y caro; es mucho más simple a nivel industrial realizar los depósitos antes de cualquier tratamiento térmico).

15 El curvado puede ser con un radio de curvatura pequeño (de aproximadamente 1 m) o incluso con un radio de curvatura muy pequeño (del orden de una decena de centímetros), típicamente para una aplicación que corresponda a vitrinas y mostradores de tiendas en particular.

20 Con respecto a los apilamientos comercializados actualmente, el apilamiento según la invención y muy particularmente la asociación de $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ tiene la ventaja de ser estable frente a los tratamientos térmicos, de permitir curvados con radios de curvatura pequeños ($R = 1$ m aproximadamente); igualmente la asociación de SiO_2 / óxidos mixtos de estaño-zinc o silicio-titanio garantiza curvados, o incluso plegados, con radios de curvatura muy pequeños ($R = 10$ cm aproximadamente). Además, estas dos asociaciones, que son el objetivo de la presente invención, garantizan una durabilidad mecánica y química aumentadas, y en cualquier caso superiores a las obtenidas con un apilamiento que comprenda TiO_2 . Efectivamente, ningún apilamiento de la técnica anterior permitía obtener, al mismo tiempo, un color en reflexión considerado estético para cualquier ángulo de incidencia, propiedades de durabilidad mecánica y química elevadas y una aptitud para soportar curvados y/o plegados sin presentar defectos ópticos importantes.

25 De este modo, se puede tener una sola configuración de apilamiento antirreflejante, independientemente de si el vidrio portador esté destinado o no a soportar un tratamiento térmico. Incluso si no está destinado a ser calentado, sigue siendo interesante utilizar al menos una capa de nitruro, ya que esta mejora la durabilidad mecánica y química del apilamiento en su conjunto.

30 Según un modo de realización particular, la primera y/o la tercera capa, las de índice alto, pueden estar constituidas de hecho por varias capas de índice alto superpuestas. Se puede tratar muy particularmente de una estructura bicapa del tipo $\text{SnO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ o $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$. La ventaja de esto es la siguiente: el Si_3N_4 tiende a depositarse un poco menos fácilmente y un poco más lentamente que un óxido metálico clásico como SnO_2 , ZnO ó ZrO_2 por pulverización catódica reactiva. Para la tercera capa principalmente, que es la más gruesa y la más importante para proteger el apilamiento de los deterioros eventuales producidos por un tratamiento térmico, puede ser interesante desdoblarse la capa de forma que se use sólo el espesor suficiente de Si_3N_4 para obtener el efecto de protección frente a los tratamientos térmicos deseados y "completar" ópticamente la capa con SnO_2 o ZnO .

35 El vidrio elegido para el sustrato recubierto del apilamiento A según la invención o para los otros sustratos que están asociados con él para formar un acristalamiento, puede ser en particular, por ejemplo, vidrio extraclaro del tipo "Diamant", o claro del tipo "Planilux" o tintado en masa del tipo "Parsol", tres productos comercializados por Saint-Gobain Vitrage, o también del tipo "TSA" o "TSA ++" como se describe en la patente EP 0616883. También puede tratarse de vidrios eventualmente tintados como se describe en las patentes WO 94/14716; WO 96/00194, EP 0644164 o WO 96/28394. Puede ser filtrante frente a la radiación del tipo ultravioleta.

40 La invención tiene también como objetivo los acristalamientos que incorporan los sustratos provistos del apilamiento de capas definido anteriormente. El acristalamiento en cuestión puede ser "monolítico", es decir compuesto de un solo sustrato recubierto con el apilamiento de capas en una de sus caras. Su cara opuesta puede estar desprovista de cualquier revestimiento antirreflejante, estando recubierta con otro revestimiento que tenga otra funcionalidad. Se puede tratar de un revestimiento con una función antisolar (que utiliza, por ejemplo, una o varias capas de plata rodeadas por capas elaboradas de material dieléctrico, tales como óxidos o nitruros metálicos, o de aleaciones metálicas como Ni-Cr), con una función de baja emisividad (por ejemplo, de óxido metálico dopado tal como $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ u óxido de indio dopado con estaño ITO o una o varias capas de plata), con una función antiestática (óxido metálico dopado o subestequiométrico en oxígeno), capa calefactora (óxido metálico dopado, Cu, Ag, por ejemplo) o una red de hilos calefactores (hilos de cobre o bandas serigrafiadas a partir de pasta de plata conductora), antivaho (por medio de una capa hidrófila), antilluvia (por

medio de una capa hidrófoba, por ejemplo a base de polímero fluorado), antiincrustante (revestimiento fotocatalítico que comprende TiO_2 al menos cristalizado parcialmente en forma de anatasa).

5 Dicha cara opuesta también puede estar provista de un apilamiento antirreflejante, para maximizar el efecto antirreflejante buscado. En este caso, se trata también de un apilamiento antirreflejante que responde a los criterios de la presente invención, el cual puede ser bien idéntico o bien diferente del primer apilamiento.

El sustrato según la invención puede estar provisto sobre ambas caras de dicho apilamiento de capas antirreflejantes.

10 Otro acristalamiento interesante que incorpora un sustrato recubierto según la invención tiene una estructura laminada, que asocia dos sustratos de vidrio por medio de una o varias hojas de material termoplástico como el polivinilbutiral PVB. En este caso, uno de los dos sustratos está provisto, sobre su capa externa (opuesta al acoplamiento del vidrio con la hoja termoplástica), del apilamiento antirreflejante según la invención. El otro vidrio, igualmente en la cara externa, que puede estar como anteriormente recubierto con el mismo apilamiento antirreflejante o con otro tipo (B) de apilamiento antirreflejante, o también con un revestimiento que tiene otra funcionalidad como en el caso precedente (este otro revestimiento también puede estar dispuesto no sobre una cara opuesta a la del acoplamiento, sino en una de las caras de uno de los sustratos rígidos que se encuentra girada del lado de la hoja termoplástica del acoplamiento). De este modo se puede proveer al acristalamiento laminado con una red de hilos calefactores, con una capa calefactora o con un revestimiento antisolar al "interior" del laminado.

15 La invención se refiere también a los acristalamientos provistos con el apilamiento antirreflejante de la invención y que son acristalamientos múltiples, es decir que utilizan al menos dos sustratos separados por una lámina de gas intermedio (acristalamiento doble o triple). Aquí también, las otras caras del acristalamiento pueden estar tratadas igualmente con antirreflejante o presentar otra funcionalidad. El acristalamiento múltiple, especialmente doble o de estructura laminada, comprende al menos dos sustratos, tales como los descritos previamente. Los dos sustratos de vidrio están separados por una lámina de gas intermedia o asociados por medio de una hoja de material termoplástico. Uno de dichos sustratos está provisto sobre su cara externa, es decir en la cara girada hacia el lado opuesto de la hoja termoplástica o de la lámina de gas, con el apilamiento antirreflejante según la invención. El otro sustrato, sobre su cara externa, está recubierto con un apilamiento antirreflejante de la misma o de diferente naturaleza, o está recubierto con un revestimiento que tiene otra funcionalidad del tipo antisolar, de baja emisividad, antiincrustante, antivaho, antilluvia o calefactor y/o dicho revestimiento que tiene otra funcionalidad está dispuesto sobre una de las caras de los sustratos girados hacia la hoja termoplástica del acoplamiento o hacia la lámina de gas.

20 Nótese que esta otra funcionalidad también puede consistir en disponer sobre una misma cara el apilamiento antirreflejante y el apilamiento que tiene otra funcionalidad (por ejemplo, colocando por encima del antirreflejante una capa muy delgada de revestimiento antiincrustación), la adición de esta funcionalidad suplementaria, por supuesto, no se hace en detrimento de las propiedades ópticas.

25 Un procedimiento de fabricación de los sustratos de vidrio con un revestimiento antirreflejante según la invención consiste habitualmente en depositar el conjunto de las capas, sucesivamente unas después de otras, por una técnica a vacío, principalmente por pulverización catódica asistida con campo magnético o por descarga en corona. De este modo, se pueden depositar las capas de óxido por pulverización reactiva del metal en cuestión en presencia de oxígeno y las capas de nitruro en presencia de nitrógeno. Para producir SiO_2 o Si_3N_4 , se puede partir de una diana de silicio que se dopa ligeramente con un metal como aluminio para hacerla suficientemente conductora. Típicamente, las capas se depositan de forma convencional por pulverización catódica asistida por campo magnético y reactiva, en atmósfera oxidante a partir de la diana de Si o de metal para producir capas de SiO_2 o de óxido metálico, a partir de la diana de Si o de metal en atmósfera nitrurante para producir nitruros, y en una atmósfera mixta oxidante/nitrurante para producir los oxinitruros. Las dianas de Si pueden contener una pequeña cantidad de otro metal, principalmente Zr, o Al, especialmente con el fin de hacerlas más conductoras.

35 La invención tiene también como objetivo las aplicaciones de estos acristalamientos, la mayoría de las cuales ya se han mencionado: vitrina, expositor, mostrador de tienda, acristalamientos interiores o exteriores para edificios, para cualquier dispositivo de visualización como pantallas antideslumbramiento para ordenador, televisión, cualquier mueble de vidrio, cualquier vidrio decorativo y techos para automóviles. Estos acristalamientos pueden ser curvados/templados después de la deposición de las capas.

40 Los detalles y características ventajosas de la invención surgirán ahora a partir de los siguientes ejemplos no limitativos, ilustrados por medio de las siguientes figuras:

45 La figura 1 es un sustrato provisto sobre una de sus dos caras con un apilamiento antirreflejante A de cuatro capas según la invención; y

La figura 2 es un sustrato provisto sobre cada una de sus caras I y II con un apilamiento antirreflejante A y B de cuatro

capas según la invención.

Ejemplos

Se han sintetizado diferentes apilamientos antirreflejantes de cuatro capas sobre un sustrato de vidrio según el siguiente procedimiento:

- 5 Las capas se han depositado sucesivamente una después de otra por pulverización catódica asistida por campo magnético. Las capas de SiO₂ y de Si₃N₄ se obtienen por pulverización reactiva de una diana de silicio ligeramente dopada con aluminio metálico para hacerla suficientemente conductora, en presencia de oxígeno para las capas de SiO₂ y en presencia de nitrógeno para las capas de Si₃N₄.

El apilamiento de las capas es el siguiente, partiendo del sustrato de vidrio 6, para todos los ejemplos:

- 10 capa 1: Si₃N₄ índice n₁ = 2,0
- capa 2: SiO₂ índice n₂ = 1,48
- capa 3: Si₃N₄ índice n₃ = 2,0
- capa 4: SiO₂ índice n₄ = 1,48

- 15 El vidrio es un vidrio claro sílico-sodo-cálcico de 4 mm de espesor, comercializado con el nombre Planilux® por Saint-Gobain Vitrage. Este vidrio constituye un acristalamiento monolítico y está provisto sobre sus dos caras con el apilamiento antirreflejante descrito anteriormente, según el esquema sinóptico de la figura 2.

La tabla 1 siguiente muestra los espesores geométricos e_i, en nanómetros, de cada una de las capas i, para los diferentes apilamientos:

Tabla 1

Apilamiento	e ₁ (nm)	e ₂ (nm)	e ₃ (nm)	e ₄ (nm)	e ₃ + e ₁ (nm)
1	15	32	121	87	136
2	16	37	135	85	151
3	14	35	130	75	144
4	13	25	118	90	131
5	18	28	102	90	120
6	19	29	150	95	169

- 20 Los apilamientos de capas numerados 1 a 4 son según la presente invención. El apilamiento N° 5 es idéntico al apilamiento descrito en el ejemplo 2 de la solicitud de patente WO 04/005210. El apilamiento N° 6 no es según la invención y se da de modo únicamente comparativo.

Los diferentes sustratos recubiertos de este modo han sido evaluados a continuación en reflexión luminosa en incidencia normal y oblicua. Los resultados obtenidos se dan en los ejemplos 1 a 6 siguientes.

25 Ejemplo 1

Se han medido las coordenadas colorimétricas del apilamiento N° 1 precedente según el sistema C.I.E. El apilamiento mostró ser particularmente adaptado para una aplicación relevante en edificios, para la que se busca un color neutro en transmisión (cercano al gris), la reflexión luminosa en incidencia normal es cercana a 1% y los valores de a* y b* son respectivamente de 2 y -14, dando un color en reflexión a 0° de incidencia ligeramente azulado. El apilamiento presenta además la ventaja de ofrecer una variación del color muy pequeña en reflexión según el ángulo de incidencia, evolucionando dicha variación además con el ángulo hacia un color muy neutro como se muestra en la tabla 2. La figura 3 muestra la evolución de la reflexión luminosa en función del ángulo de observación para el sustrato provisto con este apilamiento (curva 1), para el sustrato sin apilamiento (curva 2) y para el vidrio antirreflejante comercializado actualmente por la sociedad Saint-Gobain Glass France con la referencia Vision-Lite Plus® (curva 3). Se puede observar en la figura 3 que las propiedades ópticas en R_L del sustrato de vidrio que comprende el apilamiento según la invención son sensiblemente equivalentes a las de un vidrio antirreflejante comercializado actualmente.

Tabla 2

Incidencia	R _L (%)	a*	b*	Color
0°	1,1	2	-14	Ligeramente azul
20°	1,1	1	-11	Ligeramente azul
30°	1,2	0	-8	Neutro
40°	1,7	0	-3	Neutro
50°	3,4	0	0	Neutro
60°	8,3	0	0	Neutro
80°	50,0	0	0	Neutro

Además, el color del acristalamiento en transmisión es neutro ($a^*_{trans} = 1,5$, $b^*_{trans} = 1,5$).

Ejemplo 2

5 Se han medido las coordenadas colorimétricas del apilamiento N° 2 de la tabla 1 según el sistema C.I.E. La reflexión luminosa en incidencia normal es en esta ocasión cercana a 1,5%, lo que permite una aplicación sobresaliente en edificios. Los valores de a* y b* en reflexión en incidencia normal son respectivamente -1 y -4, produciendo un color en reflexión en incidencia normal casi neutro, que tiende hacia un neutro absoluto cuando el ángulo de observación aumenta, como se muestra en la tabla 3 siguiente:

Tabla 3

Incidencia	R _L (%)	a*	b*	Color
0°	1,5	-1	-4	Neutro
20°	1,5	0	-4	Neutro
30°	1,7	1	-2	Neutro
40°	2,4	0	0	Neutro
50°	4,4	-1	1	Neutro
60°	9,5	-1	1	Neutro
80°	50,8	0	0	Neutro

10 El color del acristalamiento en transmisión es neutro ($a^*_{trans} = -1,3$, $b^*_{trans} = 0,8$).

Ejemplo 3

15 Se han medido las coordenadas colorimétricas del apilamiento N° 3 del ejemplo 1 según el sistema C.I.E. La reflexión luminosa en incidencia normal es cercana a 2,0%. Los valores de a* y b* en reflexión en incidencia normal son respectivamente -2 y 0, produciendo un color extremadamente neutro en reflexión, que además no evoluciona prácticamente cuando el ángulo de observación aumenta, como se muestra en la tabla 4:

Tabla 4

Incidencia	R _L (%)	a*	b*	Color
0°	2,0	-2	0	Neutro
20°	2,2	-2	0	Neutro
30°	2,5	-2	1	Neutro
40°	3,3	-1	1	Neutro
50°	5,3	0	0	Neutro

Incidencia	R _L (%)	a*	b*	Color
60°	10,5	1	0	Neutro
80°	51,5	0	0	Neutro

El color del acristalamiento en transmisión es neutro ($a^*_{trans} = -1,3$, $b^*_{trans} = 0,8$).

Ejemplo 4

5 Se han medido las coordenadas colorimétricas del apilamiento N° 4 según el sistema C.I.E. La reflexión luminosa en incidencia normal es cercana a 1,7%. Los valores de a* y b* en reflexión en incidencia normal son respectivamente -10 y -3, produciendo un color ligeramente verde en reflexión, y que se vuelve neutro para un ángulo superior a 40°, como se muestra en la tabla 5:

Tabla 5

Incidencia	R _L (%)	a*	b*	Color
0°	1,7	-10	-3	Verde
20°	1,6	-12	-2	Verde
30°	1,6	-13	-2	Verde
40°	1,9	-10	-3	Verde
50°	3,3	-4	-4	Neutro
60°	7,7	0	-4	Neutro
80°	49,3	0	-1	Neutro

El color del acristalamiento en transmisión es neutro ($a^*_{trans} = -1,3$, $b^*_{trans} = 0,7$).

Ejemplo 5

10 Las coordenadas colorimétricas según el sistema C.I.E. del apilamiento N° 5 descrito precedentemente, son las descritas en la solicitud de patente WO 04/005210 anterior. Se observa que, si la reflexión luminosa en incidencia normal es ligeramente inferior a la de los ejemplos precedentes, los valores de a* y b* recogidos en la tabla 6 dan al acristalamiento un color de un azul-violeta pronunciado y esto para cualquier ángulo de incidencia.

Tabla 6

Incidencia	R _L	a*	b*	Color
0°	< 1%	13	-31	Azul
20°	< 1%	15	-30	Azul
40°	< 1%	14	-19	Violeta

15 **Ejemplo 6**

Se han medido las coordenadas colorimétricas del apilamiento N° 6 precedente según el sistema C.I.E. Los valores de a* y b* recogidos en la tabla 7 indican que el color en reflexión de dicho acristalamiento es muy variable en función del ángulo de incidencia, evolucionando del violeta al rojo y después al amarillo cuando el ángulo de incidencia aumenta. Dichas características impiden el uso de dicho acristalamiento por ejemplo en el campo de la construcción.

20

Tabla 7

Incidencia	R _L (%)	a*	b*	Color
0°	1,2	15	-10	Violeta
20°	1,3	15	-5	Rosa

Incidencia	R _L (%)	a*	b*	Color
30°	1,7	12	2	Rojo
40°	2,7	7	9	Naranja
50°	5,0	1	13	Amarillo
60°	10,3	-3	10	Amarillo
80°	51,3	-2	2	Neutro

Ejemplo 7

Se somete al sustrato provisto con el apilamiento N° 1 del ejemplo 1 a un tratamiento térmico que consiste en un calentamiento hasta una temperatura de 640°C seguido por temple. La tabla 8 permite la comparación directa de las propiedades ópticas del acristalamiento antes y después del tratamiento térmico:

5

Tabla 8

Incidencia	R _L (%)		a*		b*	
	antes	después	antes	después	antes	después
0°	1,1	1,0	2	2	-14	-16
20°	1,1	0,9	1	1	-11	-14
30°	1,2	1,0	0	2	-8	-11
40°	1,7	1,5	0	2	-3	-6
50°	3,4	3,2	0	2	0	-3
60°	8,3	8,2	0	1	0	-1
80°	50,0	49,9	0	0	0	0

En el sistema colorimétrico L*, a*, b* y en incidencia normal, la variación de color unida al tratamiento térmico se ha cuantificado utilizando la magnitud ΔE convencionalmente utilizada y definida por la relación:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2}$$

10

En este ejemplo, la magnitud ΔE es inferior a 3, lo que prueba que el sustrato recubierto con dicho apilamiento puede soportar un tratamiento térmico seguido por un temple sin que sus propiedades ópticas se modifiquen sensiblemente. Se han obtenido resultados similares para los otros apilamientos 2 a 4 según la invención.

Ejemplo 8

Se ha medido la resistencia mecánica de los apilamientos según la invención mediante ensayos Taber de resistencia a la abrasión y a las rayaduras.

15

A continuación se recuerda el principio de funcionamiento de un dispositivo que permite realizar un ensayo Taber.

Sobre una probeta de ensayo colocada horizontalmente sobre una mesa giratoria reposan dos muelas abrasivas taradas a 250 g. Se puede establecer una carga de apoyo superior (hasta un total de 1 kg) en función del ensayo. Durante la rotación de la probeta de ensayo, las muelas giran en sentido inverso sobre una corona de 30 cm², y esto 2 veces en el transcurso de cada rotación.

20

El ensayo de resistencia a la abrasión comprende tres etapas:

- una etapa de limpieza de las muelas;
- la abrasión de la probeta propiamente dicha; y
- una medición de la turbidez provocada por esta abrasión.

En lo que se refiere a la etapa de limpieza, ésta consiste en colocar secuencialmente en lugar de la probeta de ensayo:

- un abrasivo (25 revoluciones); y
- un vidrio "flotado" sin recubrir (100 revoluciones).

5 La etapa de abrasión se realiza con una probeta de 10 cm x 10 cm. La medida de la turbidez se realiza por medio de un turbidímetro BYK Gardner XL-211. Con este dispositivo se mide la turbidez sobre la huella dejada por la muela del ensayo Taber durante la abrasión por medio de la magnitud ΔH obtenida de la siguiente manera:

$$\Delta H = (\text{transmisión total de la probeta de ensayo} / \text{transmisión difundida por la probeta de prueba}) \times 100.$$

10 Para la aplicación prevista en la presente solicitud, se utilizan las siguientes condiciones de operación: Muela CS 10 F; carga: 500 g; 650 revoluciones. Para los apilamientos que son el objeto de los ejemplos 1 a 4, el valor ΔH medido según el ensayo de Taber es siempre inferior a 3%. Los mismos apilamientos que han sido sometidos a un temple, tal como se ha descrito en el ejemplo 7, también presentan un valor ΔH siempre inferior a 3%, medido según el mismo ensayo Taber y por lo tanto también tienen una resistencia mecánica muy buena.

Ejemplo 9

15 Se ha sintetizado un apilamiento antirreflejante N° 7 de cuatro capas sobre las dos caras del mismo sustrato de vidrio Planilux®, según el mismo procedimiento que se ha expuesto previamente. El apilamiento de capas es el siguiente, partiendo del sustrato de vidrio:

capa 1:	SnZn ₂ O ₄	índice n ₁ = 2,05
capa 2:	SiO ₂	índice n ₂ = 1,48
capa 3:	SnZn ₂ O ₄	índice n ₃ = 2,05
capa 4:	SiO ₂	índice n ₄ = 1,48

La tabla 9 siguiente presenta los espesores geométricos e_i, en nanómetros, de cada una de las capas i que forman el apilamiento de capas N° 7:

Tabla 9

Apilamiento	e ₁ (nm)	e ₂ (nm)	e ₃ (nm)	e ₄ (nm)	e ₃ + e ₁ (nm)
7	14	35	124	87	138

20 Los ensayos de curvado realizados sobre el sustrato provisto con el apilamiento 7, a base de SnZn₂O₄ y de SiO₂, han mostrado que el apilamiento puede soportar tratamientos térmicos y que, en particular, puede templarse y curvarse. No aparece ningún defecto óptico para radios de curvatura del orden de 1 m. La turbidez medida después del curvado según el método descrito previamente, en la zona de mayor curvatura, es inferior a $\Delta H = 6\%$.

Ejemplo 10 (comparativo)

25 En este ejemplo, se han evaluado las calidades ópticas del apilamiento antirreflejante descrito en el ejemplo 1 de la solicitud de patente FR 2748743.

El sustrato comprende sobre una de sus caras un apilamiento que comprende las capas sucesivas que presentan índices y espesores geométricos similares a los del apilamiento N° 1 descrito previamente. La otra cara está recubierta con un apilamiento de tres capas muy diferente de los apilamientos según la invención.

30 Según este ejemplo, el apilamiento de capas en el sustrato es el siguiente:

Sucesión de capas	SiOAlF/	TiO ₂ /	SiO _x Cy/	Vidrio/	SnO ₂ /	SiO ₂ /	Nb ₂ O ₅ /	SiO ₂
Índice	1,48	2,45	1,73		1,9	1,45	2,1	1,45
Espesor geométrico (nm)	90	99	71		18	35	120	85

Se han medido las coordenadas colorimétricas de este acristalamiento según la técnica anterior utilizando el sistema C.I.E. Los valores de a* y b* recogidos en la tabla 10 indican que el color en reflexión de dicho acristalamiento es muy

variable en función del ángulo de incidencia, evolucionando del azul al rojo luego al amarillo, cuando el ángulo de incidencia aumenta.

Tabla 10

Incidencia	R_L (%)	a*	b*	Color
0°	0,8	3	-18	Azul
20°	0,7	5	-17	Azul-violeta
30°	0,7	6	-15	Azul-violeta
40°	1,0	8	-10	Violeta
50°	2,6	6	-3	Rojo
60°	7,4	3	1	Rojo
80°	49,4	0	3	Amarillo

REVINDICACIONES

1.- Sustrato transparente (6), principalmente de vidrio, que comprende un revestimiento antirreflejante elaborado con un apilamiento (A) de capas delgadas de material dieléctrico con índices de refracción alternativamente altos y bajos, caracterizado por que el apilamiento comprende sucesivamente, a partir de la superficie del sustrato:

- 5 - una primera capa (1) de índice alto, de índice de refracción n_1 comprendido entre 1,8 y 2,3 y de espesor geométrico e_1 comprendido entre 10 y 25 nm,
- una segunda capa (2) de índice bajo, de índice de refracción n_2 comprendido entre 1,40 y 1,55 y de espesor geométrico e_2 comprendido entre 20 y 50 nm,
- 10 - una tercera capa (3) de índice alto, de índice de refracción n_3 comprendido entre 1,8 y 2,3 y de espesor geométrico e_3 comprendido entre 110 y 150 nm, y
- una cuarta capa (4) de índice bajo, de índice de refracción n_4 comprendido entre 1,40 y 1,55 y de espesor geométrico e_4 comprendido entre 60 y 95 nm,

15 estando comprendida la suma algebraica de los espesores geométricos $e_3 + e_1$ entre 125 y 160 nm, por que dicho apilamiento (A) no presenta dopante Zr y por que dicho apilamiento está presente sobre al menos una de las caras de dicho sustrato, estando recubierta la otra cara con otro revestimiento que tiene otra funcionalidad, por ejemplo de tipo antisolar, antiestática, capa calefactora, antivaho, antilluvia o antiincrustaciones, o también recubierta con otro apilamiento antirreflejante (A) tal como se ha descrito previamente.

2.- Sustrato según la reivindicación 1, en el que n_1 y n_3 son inferiores a 2,2 y están preferentemente comprendidos entre 1,85 y 2,15, incluso entre 1,90 y 2,10.

20 3.- Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes, en el que e_1 está comprendido entre 12 y 20 nm.

4.- Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes, en el que e_2 está comprendido entre 25 y 40 nm, preferentemente entre 30 y 40 nm.

5.- Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes, en el que e_3 está comprendido entre 115 y 135 nm.

6.- Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes, en el que e_4 está comprendido entre 75 y 95 nm.

25 7.- Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la suma algebraica de los espesores geométricos $e_3 + e_1$ está comprendida entre 130 y 155 nm.

30 8.- Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera capa de alto índice (1) y/o la tercera capa de alto índice (3) son a base de óxido(s) metálico(s) elegido(s) entre el óxido de zinc, óxido de estaño, óxido de zirconio o a base de nitruro(s) elegido(s) entre el nitruro de silicio y/o el nitruro de aluminio, o a base de óxidos mixtos de estaño/zinc ($\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$) o de óxidos mixtos de zinc-titanio (TiZnO_x), o a base de óxido mixto de silicio/titanio ($\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$).

9.- Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera capa de alto índice (1) y/o la tercera capa (3) de alto índice están constituidas por una superposición de varias capas de alto índice, principalmente de una superposición de dos capas tales como $\text{SnO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ o $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$.

35 10.- Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la segunda capa de bajo índice (2) y/o la cuarta capa de bajo índice (4) son a base de óxido de silicio, de oxinitruro y/o de oxicarburo de silicio o de un óxido mixto de silicio y de aluminio, por ejemplo de tipo SiOAlF_x .

11.- Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho sustrato es de vidrio claro o tintado en masa.

40 12.- Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la tercera capa de índice alto está constituida por o comprende un óxido mixto de estaño/zinc o silicio/titanio.

13.- Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la tercera capa de índice alto está constituida por o comprende un nitruro de silicio.

14.- Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, provisto sobre sus dos caras con dicho apilamiento de capas antirreflejantes.

45 15.- Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, provisto sobre una de sus caras con dicho

apilamiento de capas antirreflejantes y provisto sobre la otra cara con un revestimiento que tiene otra funcionalidad del tipo antisolar, de baja emisividad, antiincrustaciones, antivaho, antilluvia o calefactora.

5 16.- Acristalamiento múltiple, principalmente doble o de estructura laminada, que comprende al menos dos sustratos según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los dos sustratos de vidrio están separados por una
10 lámina de gas intermedia o asociados por medio de una hoja de material termoplástico, en el que uno de dichos sustratos está provisto sobre su cara externa, es decir sobre la cara girada al lado opuesto de la hoja termoplástica o de la lámina de gas, con dicho apilamiento antirreflejante, y en el que el otro sustrato sobre su cara externa está recubierto con un apilamiento antirreflejante de la misma naturaleza o diferente, o está recubierto de un revestimiento que tiene otra funcionalidad del tipo antisolar, de baja emisividad, antiincrustaciones, antivaho, antilluvia, o calefactora, y/o en el que dicho revestimiento que tiene otra funcionalidad está colocado sobre una de las caras de los sustratos girados hacia la hoja termoplástica de acoplamiento o hacia la lámina de gas.

15 17.- Aplicación del sustrato según una de las reivindicaciones 1 a 15 o del acristalamiento múltiple según la reivindicación 16 como acristalamiento interior o exterior para la construcción, como vitrina o mostrador de tienda, principalmente en forma de vidrio curvado, como pantalla antideslumbrante de ordenador o como mobiliario de vidrio.

15

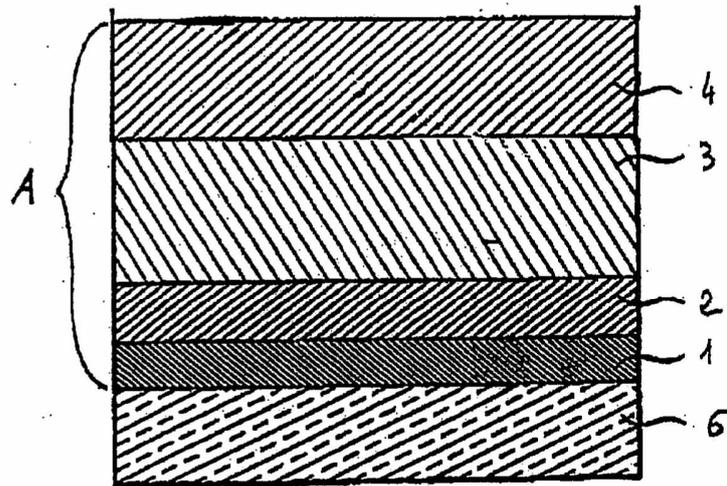


Fig. 1

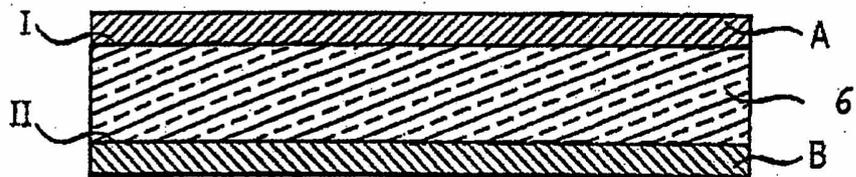


Fig. 2

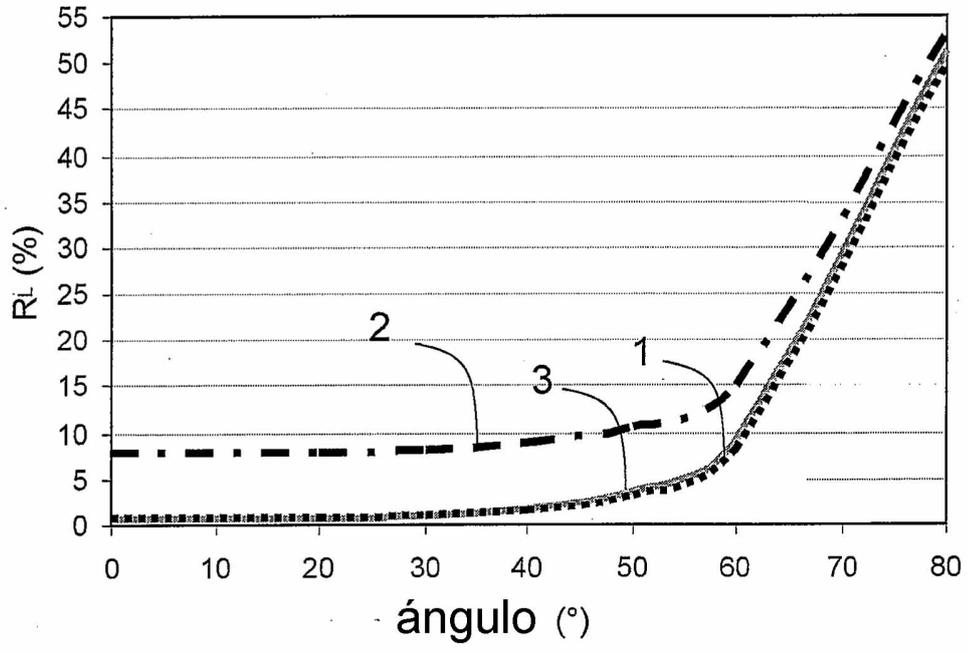


Fig. 3