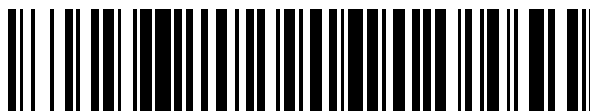


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 171**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2004 PCT/FR2004/001622**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.01.2005 WO05000761**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2004 E 04767470 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 1644297**

54 Título: **Acristalamiento provisto de un apilamiento de capas delgadas que reflejan los infrarrojos y/o la radiación solar y aplicación de tal acristalamiento**

30 Prioridad:

**26.06.2003 FR 0307749**

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

**17.01.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BROCHOT, JEAN-PIERRE y  
BELLIOT, SYLVAIN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 650 171 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 provisto de un apilamiento de capas delgadas que reflejan los infrarrojos y/o la radiación solar y aplicación de tal acristalamiento

5 La invención se refiere a sustratos transparentes, preferiblemente rígidos de tipo vidrio, que están provistos de apilamientos de capas delgadas que comprenden al menos una capa con comportamiento metálico que puede actuar sobre la radiación solar y/o la radiación infrarroja de longitud de onda grande, con el fin de constituir los acristalamientos.

10 La invención se refiere a apilamientos que alternan capas a base de plata y capas de un material dieléctrico transparente de tipo óxido o metálico o compuestos nitrurados, que permiten conferir a los acristalamientos propiedades de protección solar o de baja emisividad (doble-acristalamiento de edificios, parabrisas laminado de vehículo, ...). Se refiere, más particularmente, a sustratos de vidrio provistos de tales apilamientos y que deben someterse a operaciones de transformación que implican un tratamiento térmico a al menos 500°C: puede tratarse, en concreto, de un templado, un recocido o un curvado.

15 En lugar de depositar las capas sobre el vidrio después de su tratamiento térmico (lo que supone problemas que aumentan el precio de coste), se ha buscado, inicialmente, adaptar los apilamientos de capas para que puedan someterse a tales tratamientos manteniendo la mayor parte de sus propiedades térmicas. El objetivo era, por lo tanto, evitar el deterioro de las capas funcionales, en concreto las capas de plata. Una solución, expuesta en la patente EP-506 507, consiste en proteger las capas de plata flanqueándolas por capas metálicas que protegerán las capas de plata adyacentes a las capas de óxido dieléctrico. Se tiene entonces un apilamiento curvable o templable, 20 en la medida en que es al menos tan eficiente en la reflexión de los infrarrojos o de la radiación solar tanto antes como después del curvado o el templado. Sin embargo, la oxidación/modificación de las capas que han protegido las capas de plata bajo el efecto del calor conduce a un cambio significativo en las propiedades ópticas del apilamiento, en concreto induce un aumento de la transmisión luminosa y una modificación de la colorimetría en reflexión. Y este calentamiento tiende igualmente a crear defectos ópticos: picaduras y/o diversas alteraciones de pequeño tamaño que conducen a un nivel de desenfoque significativo (se entiende, en general, por "alteraciones de pequeño tamaño" defectos de tamaño inferior a 5 micrómetros, mientras que las "picaduras" se entienden como defectos de tamaño por encima de 50 micrómetros, en concreto entre 50 y 100 micrómetros, por supuesto, con la posibilidad de tener igualmente defectos de tamaño intermedio, es decir, entre 5 y 50 micrómetros).

30 En segundo lugar, se ha buscado pues desarrollar apilamientos de capas delgadas tales que sean capaces de conservar a la vez sus propiedades térmicas y sus propiedades ópticas después del tratamiento térmico, minimizando cualquier aparición de defectos ópticos. El reto era tener así apilamientos de capas delgadas con rendimientos ópticos/térmicos fijos, hayan experimentado o no tratamientos térmicos.

35 Se ha propuesto una primera solución en la patente EP-718 250. Esta recomienda utilizar por encima de la o de las capas funcionales a base de plata capas de barrera para la difusión del oxígeno, en concreto a base de nitruro de silicio, y depositar directamente las capas de plata sobre el revestimiento dieléctrico subyacente, sin interposición de capas de imprimación o de capas metálicas de protección. Propone apilamientos de tipo  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Nb}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$  o  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Nb}/\text{Si}_3\text{N}_4$ . Se describe igualmente un apilamiento  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Nb}/\text{Ag}/\text{Nb}/\text{Si}_3\text{N}_4$ .

40 Se ha propuesto una segunda solución en la patente EP-847 965: esta está más enfocada hacia apilamientos que comprenden dos capas de plata, y describe la utilización simultánea de una capa de barrera por encima de las capas de plata (como en el caso anterior) y de una capa absorbente o estabilizante, adyacente a dichas capas de plata, y que permite estabilizarlas.

Describe apilamientos de tipo:

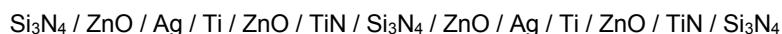


45 En las dos soluciones, se remarca la presencia de la capa metálica, de niobio, como sucede sobre las capas de plata, que permite evitar a las capas de plata el contacto con una atmósfera reactiva oxidante o nitrurante durante el depósito por pulverización reactiva respectivamente de la capa de ZnO o de la capa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

50 Otra publicación relativa a los apilamientos que tienen una o dos capas de plata, con propiedades ópticas ajustadas sin fuerte evolución óptica en caso de tratamiento térmico, es el documento WO-02 48065. Se describen en este apilamientos donde al menos una capa absorbente en el visible está insertada entre dos capas de material dieléctrico, por ejemplo de tipo:



o



El documento WO 01/40131 describe acristalamientos laminados o unidades de acristalamiento aislantes de tipo de

baja emisividad, capaces de soportar un tratamiento térmico de tal manera que el acristalamiento tratado tenga un aspecto similar o compatible con el acristalamiento no tratado: los acristalamientos tratados y no tratados pueden combinarse en un sistema de vidrio formando un conjunto homogéneo relativamente uniforme a simple vista (acristalamientos denominados "emparejables"). Esta variación relativamente pequeña de la propiedad del apilamiento de capas tras el tratamiento térmico está caracterizada por una variación de colorimetría en reflexión  $\Delta E$  inferior a aproximadamente 5 (con  $\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$ ) y de una variación  $\Delta a^*$  inferior a aproximadamente 0,8.

Estos acristalamientos están dotados de un apilamiento que comprende, desde el vidrio, una capa de nitruro de silicio, una fina capa esencialmente metálica a base de níquel o de aleación de níquel (de 1 a 2 nm de espesor), una capa de plata, una fina capa (1-2 nm) esencialmente metálica a base de níquel o de aleación de níquel y una capa de nitruro de silicio.

Sin embargo, la relativamente pequeña variación colorimétrica va acompañada de un aumento de al menos 4% de la transmisión luminosa (variación de la transmisión luminosa  $\Delta T_L \geq 4\%$ , en concreto de 5%), en concreto con una  $T_L$  inicialmente en el intervalo de 63 a 73%, y después del tratamiento térmico en el intervalo de 68 a 78%. Una variación de la transmisión luminosa de este orden de magnitud está lejos de ser una ventaja en la perspectiva de asociar lado a lado un acristalamiento en bruto y un acristalamiento tratado térmicamente, puesto que la diferencia de aspecto entre los dos acristalamientos se detecta claramente a simple vista.

El documento EP 646 551 describe igualmente apilamientos que comprenden una capa de sacrificio de níquel o níquel-cromo a cada lado de la capa funcional metálica.

El documento WO 97/48649 describe también un apilamiento templable del tipo precedente con dos finas capas de "bloqueo" metálicas, esta vez a base de niobio, sobre un espesor de 0,7 a 2 nm.

Se observa, al someter este acristalamiento a un tratamiento térmico de templado, la aparición de un desenfoque intenso y homogéneo, así como puntos de corrosión.

Estas dos soluciones anteriores, basadas en la utilización de una sub-capa y de una sobre-capa de "bloqueo" metálicas, hechas del mismo metal, presentan por lo tanto notables inconvenientes.

La invención tiene como objetivo paliar estos inconvenientes buscando mejorar los apilamientos de capas delgadas descritos más arriba, en concreto buscando mejorar su comportamiento de cara a los tratamientos térmicos de tipo curvado y/o templado, en particular en lo que se refiere a las evoluciones ópticas y la aparición de defectos ópticos.

La invención tiene como objeto un acristalamiento según la reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes exponen variantes ventajosas. Este acristalamiento comprende, al menos, un sustrato transparente, en concreto de vidrio, provisto de un apilamiento de capas delgadas que comprende, en este orden, desde el sustrato, al menos:

- (a) una primera capa dieléctrica,
- (b) una capa metálica inferior estabilizadora hecha de un metal o aleación metálica X,
- (c) una capa funcional con propiedades de reflexión en el infrarrojo y/o en la radiación solar, en concreto metálica,
- (d) una capa metálica superior de bloqueo hecha de un metal o aleación metálica Y,
- (e) una segunda capa dieléctrica, y
- (f) opcionalmente, una capa protectora de óxido,

apilamiento en el que el metal o aleación X de la capa inferior estabilizadora es diferente del metal o aleación Y de la capa superior de bloqueo.

Mientras que la técnica anterior enseña de manera inequívoca cómo proteger la capa funcional insertándola entre dos capas metálicas b, d de la misma naturaleza, los inventores de la presente invención han resaltado una mejora muy clara de la resistencia al tratamiento térmico en lo que se refiere a las propiedades ópticas del acristalamiento cuando se eligen dos metales diferentes para constituir dichas capas b, d.

Se considera que una aleación de dos metales o más es una materia diferente de cada uno de los metales constitutivos en estado puro. Según la presente invención, será necesario, sin embargo, que una capa de aleación contenga sólo metales diferentes de los de la segunda capa metálica asociada. Se considera, por otro lado, que dos aleaciones son diferentes si no tienen la misma composición cuantitativa o cualitativa.

La mejora obtenida según la invención reside en una pequeña evolución óptica que se caracteriza por una variación de la transmisión luminosa  $\Delta T_L$  de como máximo 3%, y/o una variación de la colorimetría en reflexión exterior  $\Delta E^*$  entre antes y después del tratamiento térmico de como máximo 3, sin desenfoque, ni picadura.

5 La asociación de la buena calidad óptica y de las evoluciones ópticas limitadas se obtiene por la juiciosa elección de las diferentes capas metálicas. Una hipótesis de explicación parte de la observación de que la humectación de una gota metálica A sobre una capa metálica X diferirá de la humectación de X sobre A. Este efecto se debe a las diferentes energías superficiales para A y X. Por lo tanto, es juicioso elegir los metales X y Y de manera que se obtenga la mejor humectación de un lado y del otro de la capa funcional de plata (u otra), de manera que tenga la mejor adhesión y se obtenga una protección máxima durante el tratamiento térmico.

La primera capa de material dieléctrico (a) comprende una capa de barrera para la difusión del oxígeno seleccionada entre nitruros de silicio, conteniendo opcionalmente al menos otro metal tal como aluminio...

10 Esta capa dieléctrica tiene como función, esencialmente, bloquear la difusión del oxígeno hacia el interior del apilamiento, y comprendido a alta temperatura. El nitruro es en gran parte inerte frente a un ataque oxidante, no experimenta ninguna modificación química (de tipo oxidación) o estructural notable durante un tratamiento térmico de tipo templado. Por lo tanto, no produce prácticamente ninguna modificación óptica del apilamiento en caso de tratamiento térmico, en concreto en términos del nivel de transmisión luminosa. Esta capa puede hacer también funciones de barrera para la difusión de especies migrantes del vidrio, en concreto alcalinas. Además, gracias a su índice de refracción cercano a 2, se lleva a cabo fácilmente en un apilamiento de capas de tipo de baja emisividad.

15 Esta capa puede depositarse, generalmente, sobre un espesor de al menos 5 nm, en concreto de al menos 10 nm, por ejemplo comprendido entre 15 y 70 nm, en concreto del orden de 30 a 60 nm.

20 La capa metálica inferior (b) puede estar constituida por un metal X seleccionado entre titanio, níquel, cromo, niobio, zirconio, tantalio, aluminio o entre una aleación metálica que contiene al menos uno de estos metales. Entre estas opciones, una aleación de níquel y de cromo ha demostrado ser particularmente satisfactoria.

El espesor de la capa (b) se selecciona ventajosamente a un valor suficiente para que la capa metálica sólo se oxide parcialmente durante un tratamiento térmico tal como el templado. Preferiblemente, este espesor es inferior o igual a 6 nm, comprendido entre 1 y 6 nm, preferiblemente de al menos 1,5 nm.

25 Un metal inferior seleccionado entre los metales poco captadores de oxígeno permite limitar la difusión de oxígeno residual a través de la capa de plata y contribuye a evitar la aparición de defectos de tipo desenfoque o picaduras. El metal inferior se oxida poco durante el tratamiento térmico, su espesor se selecciona ventajosamente de tal manera que la mayor parte de la absorción luminosa del apilamiento sea aportada por este último.

30 La capa funcional (c) típicamente es una capa de plata, aunque la invención se aplica de manera idéntica a otras capas metálicas reflectantes, como las aleaciones de plata, que contienen en concreto titanio o paladio, o capas a base de oro o de cobre. Su espesor es en concreto de 5 a 13 nm, preferiblemente del orden de 6 a 12 nm.

La capa metálica superior (d) está constituida por un metal Y seleccionado entre titanio, níquel, cromo, niobio, zirconio, tantalio, aluminio y las aleaciones metálicas que contienen al menos uno de estos metales, diferente del metal o aleación X de la capa (b). De manera ventajosa, el metal Y se selecciona entre titanio, niobio, aluminio y zirconio; se trata preferencialmente de titanio.

35 El espesor de la capa (d) se selecciona ventajosamente a un valor suficiente para que la capa metálica sólo se oxide parcialmente durante el transcurso de un tratamiento térmico tal como el templado. Preferiblemente, este espesor es inferior o igual a 6 nm, puede ser también tan fino como aproximadamente 0,4 nm, y se extiende en concreto en el intervalo del orden de 0,4 a 4 nm.

40 Un metal superior seleccionado entre los metales captadores de oxígeno permite, entre otros, bloquear la difusión del oxígeno a través del apilamiento y, por lo tanto, proteger eficazmente la capa funcional de plata. Esta oxidación del metal superior provoca, sin embargo, una evolución de la transmisión luminosa y el espesor máximo de la capa metálica superior (d) puede seleccionarse de manera que se limite la variación  $\Delta T_L$ .

45 Cuando la capa inferior (b) está hecha de un metal poco oxidable, tal como níquel-cromo, y la capa superior (d) está hecha de un metal captador de oxígeno, tal como titanio, niobio o zirconio, el espesor de la capa metálica inferior (b) se selecciona ventajosamente de manera que sea superior al de la sobre-capas (d). Esta elección sobre los espesores de las capas metálicas permite limitar aún más eficazmente la evolución de la transmisión luminosa.

De manera ventajosa, la capa funcional (c) típicamente de plata está directamente en contacto con los revestimientos metálicos (b) y (d) dispuestos por debajo y por encima de ella.

50 La segunda capa de material dieléctrico (e) tiene una función similar a la capa (a). Comprende una capa de barrera para la difusión del oxígeno seleccionada entre los nitruros de silicio, conteniendo opcionalmente al menos otro metal tal como aluminio ...

Esta capa puede depositarse, generalmente, sobre un espesor de al menos 5 nm, en concreto de al menos 10 nm, por ejemplo comprendido entre 15 y 70 nm, en concreto del orden de 30 a 60 nm. Puede tener, en concreto, un espesor superior al de la primera capa dieléctrica (a).

Ventajosamente, al menos, uno (en particular cada uno) de los revestimientos dieléctricos puede comprender una capa a base de óxido(s) metálico(s). En concreto, la capa dieléctrica superior (e) puede comprender en su superficie exterior una capa de óxido (f) que mejora la resistencia al rayado del apilamiento.

5 Puede tratarse de una capa a base de óxido de zinc o de un óxido mixto de zinc y de otro metal (de tipo Al). Puede tratarse también de óxidos que comprenden al menos uno de los siguientes metales: Al, Ti, Sn, Zr, Nb, W, Ta. Un ejemplo de óxido mixto de zinc susceptible ser depositado en una capa delgada según la invención es un óxido mixto de zinc y de estaño que contiene un elemento adicional tal como antimonio, tal como se describe en el documento WO 00/24686.

El espesor de esta capa de óxido puede ser de 0,5 a 6 nm.

10 Un modo de realización no limitativo de la invención consiste en prever un apilamiento que comprenda la secuencia:

vidrio/ .../nitruro de silicio/níquel-cromo/Ag/titanio/ nitruro de silicio/...

(a) (b) (c) (d) (e)

pudiendo contener el nitruro de silicio otro elemento minoritario en comparación con el Si de tipo Al.

15 En particular, el apilamiento puede comprender la doble secuencia (a)/(b)/(c)/(d)/(e)/(a')/(b')/(c')/(d')/(e') donde a' es idéntica o diferente de a, lo mismo para b, b' c, c' d, d', e, e', y donde las capas dieléctricas intermedias (e) y (a') pueden confundirse en una sola capa de un mismo dieléctrico. Esta variante se ilustra por el apilamiento vidrio/.../nitruro de silicio/níquel-cromo/plata/titanio/nitruro de silicio/níquel-cromo/plata/titanio/nitruro de silicio.

En una variante, se puede asociar a las capas de nitruro de silicio, por ejemplo, una capa de óxido (SnO<sub>2</sub>, óxido mixto de zinc y de estaño, ...) reduciendo en consecuencia el espesor de la capa de nitruro de silicio.

20 La configuración del apilamiento según la invención permite suprimir lo esencial de los defectos ópticos, en concreto defectos de tipo desenfoque o picaduras, sobre el apilamiento de capas delgadas después del tratamiento térmico.

25 Los sustratos revestidos según la invención presentan, cuando están montados en doble acristalamiento con otro sustrato, una transmisión luminosa comprendida entre 40 y 70%, en concreto de 40 a 60%, y preferiblemente una selectividad comprendida entre 1,25 y 1,45, en concreto del orden de 1,4 (siendo la selectividad la razón transmisión luminosa: factor solar, donde el factor solar es la razón entre la energía total que entra en un local a través del acristalamiento y la energía solar incidente según el cálculo de Parry Moon para una masa de aire igual a 2).

Presentan un color en reflexión exterior en tonos azul-verde.

30 Pueden experimentar tratamientos térmicos a una temperatura de al menos 100°C, en concreto de aproximadamente 130°C para el montaje de vidrio laminado, o en concreto de más de 500°C para un curvado, un templado o un recocido (mismos tratamientos de curvado diferenciados de un punto a otro del sustrato), conservando una absorción luminosa importante incluso después del templado. Esta pequeña evolución óptica se caracteriza por una variación de la transmisión luminosa  $\Delta T_L$  (medida según el iluminante D65) entre antes y después del curvado de como máximo 3%, en concreto de como máximo 2 a 2,5%, en particular de como máximo 2% y/o una variación de colorimetría en reflexión  $\Delta E^*$  entre antes y después del curvado de como máximo 3, en concreto de como máximo 2,5.  $\Delta E^*$  se expresa de la siguiente manera en el sistema de colorimetría L, a\*, b\*:  $\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$ .

35 El criterio de templabilidad generalmente aceptado en la evolución de la colorimetría en reflexión exterior es que  $\Delta E^*$  entre antes y después del tratamiento térmico debe ser inferior o igual a 2. Parece, sin embargo, que un valor ligeramente superior a 2 (aunque inferior a 3) es aceptable con vistas a una utilización conjunta de volúmenes templados y no templados sobre una misma fachada, si esta evolución colorimétrica va acompañada de una disminución razonable del nivel de reflexión, preferencialmente una variación en valor absoluto limitada a 2 ( $|\Delta R_{ext}| \leq 2$ ), en particular una variación de como máximo 1,5 ( $|\Delta R_{ext}| \leq 1,5$ ).

Los dobles acristalamientos así constituidos manifiestan además una variación colorimétrica pequeña entre la incidencia normal y una incidencia no normal, tanto en el estado inicial como en el estado templado.

45 El sustrato revestido puede utilizarse en acristalamiento laminado, pudiendo el apilamiento estar unido a la película intercalar en el interior del conjunto laminado del lado exterior del espacio delimitado por el acristalamiento (cara 2) o del interior del espacio delimitado por el acristalamiento (cara 3). En dicho acristalamiento, al menos un sustrato puede estar templado o endurecido, en concreto el que lleva el apilamiento de capas. El sustrato revestido puede estar asociado también a otro vidrio al menos por una lámina de gas para hacer un acristalamiento múltiple aislante (doble acristalamiento). En este caso, el apilamiento está orientado preferiblemente hacia la lámina de gas intermedia (cara 2). Un doble acristalamiento según la invención puede incorporar al menos un vidrio laminado.

50 Ventajosamente, el sustrato experimenta, una vez provisto del apilamiento de capas delgadas, un tratamiento térmico a más de 500°C para un templado, teniendo después del templado un color en reflexión exterior

caracterizado por  $a^* < 0$  y  $b^* < 0$ .

La presente invención también se refiere a un conjunto de vidrio que incorpora varios acristalamientos según la invención y, en concreto, a un conjunto de vidrio que incorpora al menos un acristalamiento que haya experimentado un tratamiento térmico y al menos un acristalamiento que no haya experimentado un tratamiento térmico.

5 La invención se describirá ahora de manera más detallada con ayuda de los siguientes ejemplos no limitativos.

En todos los ejemplos siguientes, las capas se depositan por pulverización catódica asistida por campo magnético, sobre un vidrio transparente silico-sodo-cálcico de 4 mm de espesor de tipo Planilux (vidrio comercializado por Saint Gobain Glass).

10 Las capas a base de nitruro de silicio se depositan a partir de dianas de Si dopado con Al en atmósfera nitrurante. Las capas a base de Ag se depositan, a partir de dianas de Ag en atmósfera inerte, y las capas a base de Ti a partir de dianas de Ti en atmósfera inerte igualmente. Las capas de NiCr se depositan en atmósfera inerte a partir de dianas de aleación níquel-cromo en las proporciones ponderales 80/20.

EJEMPLOS 1 y 2

Estos ejemplos se refieren a un apilamiento:

15 Vidrio / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Al / NiCr / Ag / Ti / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : Al

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Al significa que el nitruro contiene aluminio.

La siguiente tabla 1 resume el apilamiento de capas, con los espesores indicados en nanómetros para cada uno de los dos ejemplos:

Tabla 1

vidrio	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : Al	37 nm	37 nm
NiCr	3,2 nm	1,6 nm
Ag	7 nm	7 nm
Ti	1,6 nm	1, 5 nm
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : Al	54 nm	54 nm

20 Se hace experimentar al conjunto de estos vidrios revestidos una operación de templado a más de 600°C.

Se evalúa la calidad óptica global del vidrio después del tratamiento térmico, observando si hay aparición de defectos localizados o no de tipo picaduras, desenfoque. Se ilumina el acristalamiento con una luz intensa proveniente por ejemplo de un punto halógeno. Se atribuye una nota cualitativa en función de los siguientes parámetros:

Defecto	Notación
Desenfoque intenso y homogéneo con picaduras dispersadas por toda la superficie	---
Desenfoque intenso localizado con picaduras dispersadas por toda la superficie o Desenfoque intenso homogéneo sin picaduras	--
Desenfoque medio localizado con picaduras localizadas o Desenfoque intenso localizado sin picaduras o Picaduras dispersadas por toda la superficie	-
Desenfoque medio localizado o picaduras localizadas	+
Ligero desenfoque o picaduras muy localizadas	++
Ni desenfoque , ni picaduras	+++

5 Se evaluó después la variación de aspecto de los vidrios antes y después del tratamiento térmico, por medición de la variación de transmisión luminosa  $\Delta T_L$  y el nivel de reflexión en porcentaje (variación promedio según el iluminante D 65, observador normal 2°) y de la variación de aspecto  $\Delta E^*$  (sin unidad - cuya fórmula se ha indicado más arriba) en reflexión exterior, en reflexión interior y en transmisión. En las tablas 2 y 3 a continuación se dan estos valores, así como los valores de transmisión luminosa  $T_L$  (siempre según el iluminante D 65 2°) en %, de reflexión luminosa del lado exterior  $R_{ext}$  e interior  $R_{int}$ , igualmente en %, los valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  en reflexión exterior e interior (sin unidad), la longitud de onda dominante y la pureza en transmisión, así como el factor solar F.S. (Parry Moon, masa 2).

10 Las evoluciones ópticas se miden sobre dobles acristalamientos constituidos por un sustrato según la invención de 6 mm de espesor, separados por una lámina de argón de 12 mm de espesor, estando orientada la superficie revestida de capas de sustrato según la invención hacia el sustrato asociado.

Las transmisiones y reflexiones luminosas se miden con un aparato de medición de esfera integrante que mide el desenfoque luminoso en todas las direcciones de un lado o del otro del sustrato.

Tabla 2

Ej. 1	$T_L$ (%)	$\lambda_d$ (nm)	$p_e$ (%)	$R_{int}$ (%)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$R_{ext}$ (%)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	F. S. (DIN)
antes	50,4	487	6,4	11,4	40,2	4,4	3,2	13,4	13,3	-1,7	-4,9	39
después	52,4	486	7,7	11,8	40,7	4,3	4,9	12,1	41,3	-0,6	-3,8	39
$\Delta$	$\Delta T_L = 2, \Delta E^* = 1,7$			$\Delta R_{int} = 0,4, \Delta E^* = 1,8$				$\Delta R_{ext} = -1,3, \Delta E^* = 2,6$				

Tabla 3

Ej. 2	$T_L$ (%)	$\lambda_d$ (nm)	$p_e$ (%)	$R_{int}$ (%)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$R_{ext}$ (%)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	F. S. (DIN)
antes	59,2	489	4,6	11,2	39,8	2,31	1,99	11,0	39,59	-1,49	-5,04	47
después	61,2	487	5,5	11,3	40,1	1,59	3,15	10,4	38,6	-0,64	-4,71	47
$\Delta$	$\Delta T_L = 2, \Delta E^* = 1,5$			$\Delta R_{int} = 0,1, \Delta E^* = 1,4$				$\Delta R_{ext} = -0,6, \Delta E^* = 1,4$				

15 Antes = antes del templado

Después = después del templado

$\Delta$  = evoluciones ópticas

El apilamiento según los ejemplos 1 y 2 que presenta, después del templado, una calidad óptica muy buena sin desenfoque ni puntos de corrosión, recibe la notación +++.

20 El aspecto colorimétrico del acristalamiento demuestra una variación relativamente pequeña en función del ángulo de incidencia, como atestigua la tabla 4 a continuación, que presenta la variación de aspecto en reflexión exterior para diferentes ángulos de incidencia, calculándose esta variación entre los acristalamientos templados y los acristalamientos no templados.

Tabla 4

Ángulo de incidencia	0°	30°	45°	60°	75°
$\Delta E^* (R_{ext})$	2,6	2,2	2,1	1,5	0,8

25 Por una parte,  $a^*$  y  $b^*$  solo varían un poco en función del ángulo de incidencia, y por otra en el sentido de una limitación de la variación de aspecto cuando nos alejamos de la incidencia normal, de forma que los criterios de templabilidad se respetan incluso mejor. Esto es una ventaja notable, en concreto para la realización de conjuntos grandes de vidrios que se desea ver del mismo color desde todos los ángulos de observación.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Se trata de un apilamiento según el documento WO 01/40131 en el que las dos capas de bloqueo metálicas son de níquel-cromo. Es idéntico al ejemplo 1, excepto que la capa (d) de Ti está reemplazada por una capa de NiCr de 1,2 nm de espesor.

- 5 Cuando este experimenta un tratamiento térmico de templado tal como el realizado en los ejemplos precedentes, este apilamiento manifiesta una variación de la transmisión luminosa superior a 4%, del orden de 5%, lo cual es más de dos veces superior a la variación observada con la invención.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

- 10 Se trata de un apilamiento similar al del ejemplo comparativo 1 donde las capas metálicas (b) y (d) son las dos de titanio.

Este apilamiento demuestra, después del calentamiento, un desenfoque intenso y homogéneo, así como algunos puntos de corrosión, indicados por la notación ---.

La variación de la transmisión luminosa medida en esfera integrante es aceptable, aunque cae considerablemente cuando se mide en la dirección de incidencia, debido a la fuerte difusión que da el efecto de desenfoque.

15 EJEMPLO 3

Este ejemplo según la invención se distingue del ejemplo 1 por el hecho de que se invierten las capas metálicas (b) y (d): el titanio se convierte en la capa inferior y el níquel-cromo se convierte en la capa superior.

Cuando experimenta un tratamiento térmico de templado, este apilamiento presenta las siguientes evoluciones ópticas:

Tabla 5

Ej. 3	T <sub>L</sub> (%)	λ <sub>d</sub> (nm)	p <sub>e</sub> (%)	R <sub>int</sub> (%)	L*	a*	b*	R <sub>ext</sub> (%)	L*	a*	b*	F.S. (DIN)
antes	53,1	518	2,1	10,7	38,9	7,8	-6,2	14,5	44,9	-1,3	-5,0	41
después	52,9	491	4,9	11,1	39,7	5,1	0,4	14,2	44,4	-2,4	-3,6	40
Δ	ΔT <sub>L</sub> = -0,2, ΔE* = 4,7			ΔR <sub>int</sub> = 0,2, ΔE* = 7,2				ΔR <sub>ext</sub> = -0,3, ΔE* = 1,8				

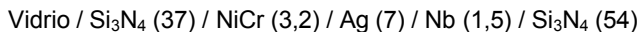
- 20 El apilamiento templado tiene una calidad óptica aceptable, aunque revela un ligero desenfoque indicado por la notación ++.

La comparación de este ejemplo con el ejemplo 1 muestra que es preferible disponer el metal poco captador de oxígeno en la capa inferior y el metal más captador de oxígeno en la capa superior.

25 EJEMPLO 4

Este ejemplo según la invención se distingue del ejemplo 1 por el hecho de que la capa metálica (d) esta vez es de niobio de un espesor de 1,5 nm.

El apilamiento es el siguiente:



- 30 Las evoluciones ópticas se presentan en la tabla 6 a continuación.

Tabla 6

Ej. 4	T <sub>L</sub> (%)	λ <sub>d</sub> (nm)	p <sub>e</sub> (%)	R <sub>int</sub> (%)	L*	a*	b*	R <sub>ext</sub> (%)	L*	a*	b*	F.S. (DIN)
antes	51,5	493	3,8	10,2	38,0	5,3	-7,4	16,5	47,5	-2,91	-4,63	39
después	50,9	487	6,9	10,6	38,8	5,1	-2,7	15,7	46,5	-1,97	-2,77	38
Δ	ΔT <sub>L</sub> = -0,6, ΔE* = 3,1			ΔR <sub>int</sub> = 0,4, ΔE* = 4,8				ΔR <sub>ext</sub> = -0,8, ΔE* = 1,8				



Este apilamiento demuestra después del calentamiento una calidad óptica muy buena sin desenfoco ni puntos de corrosión, recibiendo la notación+++,

EJEMPLO COMPARATIVO 3

5 Se trata de un apilamiento según el documento WO 97/48649 en el que las dos capas de bloqueo metálicas son de niobio. Es idéntico al ejemplo 1, excepto que las capas (b) y (d) son de Nb con un espesor comprendido entre 0,7 y 2 nm.

Este apilamiento demuestra después del calentamiento un desenfoco intenso y homogéneo, así como algunos puntos de corrosión, indicados por la notación ---.

10 La variación de la transmisión luminosa medida en esfera integrante es aceptable, aunque cae considerablemente cuando se mide en la dirección de incidencia, debido a la fuerte difusión que da el efecto de desenfoco.

Estos ejemplos muestran que la elección de dos capas metálicas constituidas de metales diferentes aporta una mejora muy clara en comparación con un apilamiento que utiliza el mismo metal o aleación, incluso a espesores diferentes, a ambos lados de la plata.

15 No debe considerarse que describen la invención de manera limitativa. La invención se aplica igualmente a apilamientos que utilizan otra capa funcional, así como varias capas funcionales.

Se entiende que el experto en la materia es capaz de reconocer diferentes variantes de la invención sin alejarse mucho del alcance de la patente tal y como se define por las reivindicaciones.

**REIVINDICACIONES**

1. Acristalamiento que comprende al menos un sustrato transparente, en concreto de vidrio, provisto de un apilamiento de capas delgadas que comprende, en este orden desde el sustrato, al menos:
- 5 (a) una primera capa dieléctrica que comprende una capa de barrera para la difusión del oxígeno seleccionada entre los nitruros de silicio,
- (b) una capa metálica inferior estabilizadora hecha de un metal o aleación X,
- (c) una capa funcional con propiedades de reflexión en el infrarrojo y/o en la radiación solar, en concreto metálica,
- (d) una capa metálica superior de bloqueo hecha de un metal o aleación Y,
- 10 (e) una segunda capa dieléctrica que comprende una capa de barrera para la difusión del oxígeno seleccionada entre los nitruros de silicio, y
- (f) opcionalmente una capa protectora de óxido,
- caracterizado por que en el apilamiento el metal o aleación X de la capa inferior estabilizadora es diferente del metal o aleación Y de la capa superior de bloqueo, estando constituida la capa metálica inferior estabilizadora (b), y
- 15 respectivamente la capa metálica superior (d), por un metal o aleación X, respectivamente Y, seleccionado entre titanio, níquel, cromo, niobio, zirconio, tantalio, aluminio o entre una aleación metálica que contiene, al menos, uno de estos metales y una capa de aleación X o Y que contiene sólo metales diferentes de la otra capa asociada, respectivamente Y o X.
2. Acristalamiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el espesor de la capa dieléctrica (a), respectivamente (e), es de al menos 5 nm, en concreto comprendido entre 15 y 70 nm.
- 20 3. Acristalamiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la capa metálica inferior estabilizadora (b) está constituida por una aleación níquel-cromo.
4. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el espesor de la capa (b) está comprendido entre 1 y 6 nm.
- 25 5. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa (c) es una capa metálica a base de plata, titanio, paladio u oro.
6. Acristalamiento según la reivindicación 5, caracterizado por que la capa (c) tiene un espesor de 6 a 12 nm.
7. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa metálica superior de bloqueo (d) está constituida por un metal Y seleccionado entre titanio, zirconio, niobio y aluminio.
- 30 8. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el espesor de la capa (d) es inferior a 6 nm.
9. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el espesor de la capa (b) es superior al de la capa (d).
- 35 10. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que al menos uno (en particular cada uno) de los revestimientos dieléctricos puede comprender una capa a base de óxido(s) metálico(s).
11. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que comprende una capa exterior (f) a base de óxido de al menos un metal seleccionado entre Zn, Al, Ti, Sn, Zr, Nb, W, Ta.
- 40 12. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el apilamiento comprende la secuencia:
- vidrio/ .../nitruro de silicio/níquel-cromo/Ag/titanio/ nitruro de silicio /...
- (a) (b) (c) (d) (e)
13. Acristalamiento según la reivindicación 12, caracterizado por que el apilamiento comprende la secuencia:
- .../nitruro de silicio/níquel-cromo/Ag/titanio/ nitruro de silicio/níquel-cromo/Ag/titanio/nitruro de silicio/...
- 45 14. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que está montado en doble acristalamiento con otro sustrato y el conjunto presenta una transmisión luminosa comprendida entre 40 y

70%.

15. Acristalamiento según la reivindicación precedente, caracterizado por que presenta, montado en doble acristalamiento, una selectividad definida por la relación entre la transmisión luminosa y el factor solar  $T_L / FS$  comprendida entre 1,25 y 1,45.

5 16. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que presenta un color azul-verde en reflexión.

10 17. Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el sustrato se somete, una vez provisto del apilamiento de capas delgadas, a un tratamiento térmico a más de 500°C de tipo curvado, templado, recocido, en concreto con una variación de la transmisión luminosa  $\Delta T_L$  inducida por el tratamiento térmico de como máximo 3%, preferiblemente de como máximo 2%, y/o una variación de colorimetría en reflexión inducida por el tratamiento térmico  $\Delta E^*$  de como máximo 3%, en concreto de como máximo 2,5%.

18. Aplicación de acristalamientos según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes a la realización de un conjunto de vidrio que comprende al menos un acristalamiento que haya experimentado un tratamiento térmico y al menos un acristalamiento que no haya experimentado un tratamiento térmico.

15 19. Conjunto de vidrio que incorpora varios acristalamientos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.

20. Conjunto de vidrio según la reivindicación precedente, caracterizado por que incorpora al menos un acristalamiento que haya experimentado un tratamiento térmico y al menos un acristalamiento que no haya experimentado un tratamiento térmico.