

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 683 895**

51 Int. Cl.:

C03C 17/245 (2006.01)

C03C 17/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.09.2009 PCT/EP2009/062043**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.03.2010 WO10031808**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2009 E 09783110 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 2331475**

54 Título: **Acrilamiento con reflexión elevada**

30 Prioridad:

17.09.2008 EP 08164513

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

28.09.2018

73 Titular/es:

AGC GLASS EUROPE (100.0%)

Avenue Jean Monnet 4

1348 Louvain-la-Neuve, BE

72 Inventor/es:

COSTER, DOMINIQUE;

DI STEFANO, GAËTAN y

DUSOULIER, LAURENT

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 683 895 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

Acrislamiento con reflexión elevada

5 La presente invención se refiere a acristalamientos que presentan una reflexión elevada en el campo visible, conservando al mismo tiempo una parte significativa de transmisión.

10 Los acristalamientos en cuestión son útiles en particular para limitar la aportación energética natural, en particular en edificios expuestos a una insolación importante. La limitación de la aportación energética permite ahorrarse la necesidad de recurrir a la climatización. Los acristalamientos en cuestión se caracterizan también por su "factor solar", en una dimensión que indica la relación de la energía al mismo tiempo transmitida a través del acristalamiento y reemitida por éste hacia el interior, después de la absorción, a la energía total incidente.

15 Unos acristalamientos de este tipo se constituyen muy frecuentemente revistiendo la hoja de cristal con una capa, o de un sistema de capas denominadas "duras". Estas capas se depositan tradicionalmente por pirólisis sobre el cristal caliente inmediatamente después de la formación de la hoja. Lo más habitual es proceder a la pirólisis "en línea", es decir, en el sitio mismo de producción del cristal. La cinta de cristal constituida sobre la línea "float" se reviste mientras aún está a alta temperatura.

20 Una particularidad reconocida de los productos obtenidos por pirólisis es que son relativamente duros. Resisten bien al mismo tiempo a las agresiones químicas y mecánicas. Por esta razón, se utilizan cómodamente, eventualmente exponiendo la cara revestida a los avatares externos. Esta particularidad distingue las capas obtenidas por pirólisis de las producidas mediante las técnicas de depósito al vacío por pulverización catódica, estos dos tipos de técnicas constituyen las dos vías más ampliamente utilizadas para la producción de capas delgadas sobre un soporte de cristal.

25 Por oposición, las capas obtenidas por pulverización catódica al vacío se denominan "blandas". Su resistencia mecánica o química insuficiente hace que estas capas se utilicen esencialmente en configuraciones en las que no estén expuestas a estas agresiones. Es el caso en los acristalamientos múltiples. En estos acristalamientos, las capas se vuelven hacia los espacios situados entre las hojas.

30 Aunque la utilización de capas pirolíticas es técnicamente satisfactoria, está no obstante relacionada estrechamente con la disponibilidad de precursores específicos adaptados. Los precursores disponibles no permiten producir el conjunto de las capas accesibles. Más aún, la realización de las técnicas de pirólisis impone la presencia de instalaciones específicas muy pesadas que deben integrarse en las líneas de producción, las cuales, por naturaleza y en aras de la economía de escala, están necesariamente en número limitado y por lo tanto geográficamente distribuidas de manera discreta sobre los territorios a los que están destinados estos productos.

35 Las instalaciones de revestimiento por pulverización catódica al vacío son independientes de la de fabricación del cristal. Las operaciones de revestimiento por estas técnicas se llevan a cabo "en recuperación" según la terminología habitual, dicho de otra manera sobre un cristal que se ha fabricado anteriormente y que, mientras tanto, puede haber sido almacenado, transportado, recortado, etc.

40 Por razones de logística en particular, la posibilidad de proporcionar unos acristalamientos revestidos por pulverización catódica que ofrecen las cualidades de los productos obtenidos por hidrólisis es un objetivo de la invención. Es necesario, por supuesto, que el coste de producción de estos acristalamientos siga siendo comparable con el de los acristalamientos revestidos por pirólisis.

45 El documento FR 2793889 describe unos acristalamientos que comprenden por ejemplo una capa de óxido de titanio dopado obtenida por pulverización catódica.

50 Se conocen unas capas depositadas por pulverización catódica al vacío y que conducen a factores solares interesantes. Este es en particular el caso de capas de óxido de titanio. Estas capas muestran, no obstante, como se ha indicado anteriormente, una resistencia mecánica insuficiente para poder utilizarse fuera de las caras no expuestas de los acristalamientos considerados.

55 Los inventores han mostrado que una elección muy específica de los materiales que constituyen estas capas depositadas por pulverización catódica permitía alcanzar las exigencias de resistencia indicadas.

60 Los inventores han mostrado también que, mediante una elección apropiada de las capas o sistemas de capas producidos, es posible también someter los acristalamientos en cuestión a tratamientos térmicos ulteriores intensivos, tales como tratamientos de bombeo o de temple, sin alterar por ellos las características esenciales conferidas por estas capas.

65 Las capas o sistemas de capas, consideradas según la invención no contienen capa de tipo metálica que reflejan los infrarrojos, en particular capas a base de plata, mostrando los sistemas que comprenden estas capas a base de

plata sistemáticamente una cierta fragilidad a las agresiones exteriores.

El objetivo de la invención es proporcionar unos acristalamientos que respondan a las exigencias enunciadas anteriormente.

5 Los inventores han mostrado que este objetivo se podía alcanzar con acristalamientos tales como los definidos en la reivindicación 1. Es destacable que las capas que comprenden óxido de titanio asociado a otros óxidos permiten alcanzar las características buscadas, en particular de resistencia, mientras que unas capas de óxido de titanio solo, como se ha indicado anteriormente, son insuficientemente resistentes.

10 Las razones de la cualidad de las capas utilizadas según la invención no están perfectamente claras. Es posible que el hecho de depositar una capa compuesta de óxido de titanio con otro óxido conduzca a una modificación de la estructura de la capa. La formación de los cristales está ciertamente modificada. La presencia de dos constituyentes, o más, cuyas características cristalográficas no son las mismas, conduce a un crecimiento muy específico, probablemente evitando en particular la formación de estructuras más frágiles, como las columnas.

15 Una cierta variedad de óxidos es susceptible de asociarse al óxido de titanio en esta capa. Entre los óxidos utilizables aparecen los de los compuestos siguientes: Al, Zr, Hf, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Si. Entre estos, los óxidos preferidos son en particular los de Al, Zr, Hf, y muy particularmente el óxido de Zr.

20 De manera particularmente ventajosa, el óxido de circonio incluido en la capa a base de óxido de titanio está presente a razón del 25 al 60% en peso y preferentemente del 40 al 55%. El óxido de circonio es particularmente ventajoso en la medida en la que, además de conferir las propiedades de resistencia buscadas, siendo su índice de refracción próximo al del óxido de titanio, las propiedades ópticas de los acristalamientos revestidos, y en particular la reflexión, son también próximas a las que se observa con una capa de óxido de titanio.

25 La resistencia de la capa a base de óxido de titanio depende de su composición, depende también de su grosor. Si un aumento de grosor se acompaña de una resistencia incrementada, más allá de un cierto umbral, la mejora no es significativa, y el coste suplementario para un depósito más grueso se vuelve innecesario.

30 La capa a base de óxido de titanio según la invención presenta un grosor comprendido entre 15,0 y 90,0 nm, preferentemente entre 20,0 y 50,0 nm, y ventajosamente de 25,0 a 35,0 nm.

35 La elección del grosor de la capa a base de óxido de titanio depende también de la presencia de otras capas, pero también de las cualidades buscadas en términos de reflexión, transmisión y absorción de la luz incidente. Para los acristalamientos según la invención, la reflexión que de manera general es de al menos un 15% cuando la capa o el sistema de capas es aplica sobre un cristal claro de 4 mm de grosor, está ventajosamente en las mismas condiciones comprendida entre el 20 y el 40%.

40 El grosor de la capa a base de óxido de titanio, o del sistema de capas en el que se incluye, en particular su índice, determina la reflexión obtenida, pero también las otras dimensiones ópticas, en particular la transmisión luminosa. Para los acristalamientos según la invención la transmisión luminosa es de al menos un 60%. La luz absorbida por el acristalamiento sigue siendo relativamente poco elevada. Es ventajosamente inferior al 20% y preferentemente inferior al 10%.

45 En los acristalamientos según la invención, la capa a base de óxido de titanio puede estar asociada a otras capas para mejorar las propiedades o conferir unas propiedades que la capa a base de óxido de titanio no presentaría o no en un grado apropiado para la utilización considerada.

50 La protección conferida por la capa a base de óxido de titanio no implica necesariamente que la reflexión provenga exclusivamente de esta capa. Una vez obtenida la resistencia necesaria, el sistema de capas puede incluir otras capas, en particular para contribuir a la reflexión. En esta perspectiva, una capa con fuerte reflexión y por lo tanto con fuerte índice se puede asociar a la capa a base de óxido de titanio y de otro óxido. Más convenientemente, teniendo que presentar esta o estas capas complementarias también un fuerte índice de reflexión, una capa particularmente preferida es una capa de óxido de titanio. Esta capa presenta la particularidad con respecto a las capas a base de óxido de titanio de tener un índice de refracción más elevado. A título indicativo, las capas que comprenden, en asociación, unos óxidos de titanio y de circonio (50/50% en peso) depositadas al vacío, tienen un índice del orden de 2,35. Las capas de TiO_2 , estequiométricas o no, designadas estas últimas habitualmente TXO, capas que se pueden obtener en particular utilizando unos cátodos cerámicos, tienen un índice del orden de 2,45-2,50. La combinación de una capa de TiO_2 o TXO, con una capa de aleación a base de óxido de titanio permite por lo tanto, llegado el caso, beneficiarse simultáneamente de una buena resistencia conferida por esta última capa, y globalmente de un índice más elevado.

65 La realización de los acristalamientos según la invención puede dar lugar, sin ninguna otra modificación, al ajuste de las dimensiones deseadas y la introducción en marcos. Los acristalamientos en cuestión en este caso son esencialmente planos. La necesidad de dimensionamiento después del revestimiento hace que las hojas de cristal

que entran en la composición de estos acristalamientos no se sometan previamente a un tratamiento térmico. Los tratamientos térmicos en cuestión, asegurando la presencia de tensiones, confieren a los acristalamientos unas propiedades mecánicas que aseguran al mismo tiempo una mejor resistencia al choque y sobretodo, en caso de choque violento, hace que estos acristalamientos se rompan en múltiples fragmentos de pequeñas dimensiones.

5 Cuando se desea disponer de acristalamientos curvos o templados, es necesario pasar por un tratamiento térmico a temperatura elevada posteriormente a la aplicación de capas. Estos tratamientos conducen a los acristalamientos a temperaturas que superan los 550°C y frecuentemente los 600°C, y esto durante un tiempo más o menos largo. En el caso de curvatura o flexión, la transformación puede así requerir mantener estas temperaturas durante varios minutos debido en particular a la inercia térmica del cristal. El tiempo de mantenimiento a estas temperaturas puede alcanzar 5 minutos o más según las técnicas utilizadas y el grosor de las hojas tratadas.

10 Los tratamientos térmicos de tipo temple o flexión se conocen por ser susceptibles de alterar las capas delgadas depositadas sobre las hojas de cristal. Independientemente de las alteraciones que puedan aparecer en la estructura de algunas capas debido a la temperatura, el sustrato de vidrio puede también inducir unas modificaciones indeseables.

15 Globalmente, las capas a base de óxido de titanio consideradas según la invención no sufren cambio de estructura perjudicial en las condiciones de estos tratamientos térmicos. La estructura de las capas sigue siendo sustancialmente inalterada. Pero, las hojas de cristal de tipo silico-sodo-cálcico, dicho de otra manera los cristales más habituales, sometidas a temperaturas elevadas pueden conducir a una alteración de las capas de las cuales están revestidas. A las temperaturas consideradas, los constituyentes alcalinos de estos vidrios son susceptibles de migrar y difundirse en las capas al contacto con el cristal. La difusión de estos elementos móviles conlleva frecuentemente la aparición de un velo ("haze") más o menos pronunciado.

20 La aparición del velo corresponde a un mecanismo de difusión luminosa debido a la presencia de los elementos extraños en la estructura de la capa.

25 En la práctica, los productos utilizados deben ser muy transparentes. La proporción de luz difundida con respecto a la luz transmitida no debe exceder el 2% y preferentemente no el 1%. Estos límites pueden superarse si se toma ninguna precaución para proteger las capas de tipo a base de óxido de titanio utilizadas según la invención.

30 Para prevenir los fenómenos de difusión, en particular la de los iones del cristal en las capas, se conoce disponer de las capas que se oponen al paso de estos iones, capas que se interponen entre el sustrato y la capa a proteger. Unas capas de protección de este tipo son, en particular, las capas de SiO₂. Aunque su cualidad de barrera es bien conocida, su producción por pulverización catódica sigue siendo relativamente costosa. En la medida en la que es deseable proceder al depósito del conjunto de las capas de la misma manera y en un único paso, puede ser preferible sustituir las capas de sílice de las capas que presentan unas propiedades análogas pero más fáciles de realizar.

35 Según la invención, como capa que dificulte la difusión de los constituyentes del sustrato en la capa a base de óxido de titanio modificada, se propone utilizar una capa de SiO₂, o bien al menos una capa a base de óxido de estaño, o también una capa de nitruro de silicio Si₃N₄.

40 Cuando se utiliza una capa a base de óxido de estaño, ésta comprende al menos un 30% y preferentemente al menos un 40% en peso de óxido de estaño.

45 La capa a base de óxido de estaño comprende también preferentemente óxido de zinc. La combinación de estos dos óxidos ofrece la ventaja, además de un porcentaje de depósito elevado por las técnicas de pulverización catódica, de conducir a unas capas cuya estructura es muy estable en los tratamientos térmicos considerados.

50 El óxido de zinc solo no es deseable como capa que dificulta la difusión, debido a su tendencia a constituir unas estructuras en columnas, en particular, cuando su grosor supera una decena de nanómetros. Estas estructuras son poco eficaces contra los fenómenos de difusión.

55 La combinación de los óxidos de zinc y de estaño previene la formación de estructura en columnas, por tanto el contenido en óxido de estaño sigue siendo suficiente.

60 La presencia de una capa que dificulta la difusión de los constituyentes del cristal modifica las propiedades ópticas del acristalamiento. En particular, la presencia de una capa a base de óxido de estaño, cuyo índice de refracción es inferior al de la capa a base de óxido de titanio, modifica la reflexión.

65 Para no reducir de manera excesiva la reflexión del acristalamiento, es preferible asegurarse, cuando se utiliza una capa a base de óxido de estaño, de adaptar bien su grosor. Este es preferentemente inferior a 1,2 vez el grosor de la capa a base de óxido de titanio.

5 Las capas o sistemas de capas utilizados según la invención deben también conducir a acristalamientos cuya coloración inducida por estas capas responda a la demanda del mercado. Algunas coloraciones, en particular en reflexión, deben descartarse. Es el caso en particular de las coloraciones globalmente "púrpuras". Estas coloraciones se presentan cuando, analizadas en el sistema de CIE (Comité Internacional de la Iluminación) los parámetros a^* y b^* , responden a las condiciones siguientes: para un iluminante D y para un ángulo sólido de 10° como mucho $a^* \leq 0$ y $b^* \leq 6$. Es particularmente importante tener sistemáticamente a^* no positivo. Para los valores negativos de a^* la coloración es bien ligeramente azul o bien ligeramente verde. Estas coloraciones en reflexión son aceptables, incluso si la preferencia es la neutralidad de coloración.

10 Es también preferible, en el caso de un tratamiento térmico, que éste no conlleve una modificación significativa de la coloración en reflexión. Cuando los productos ofrecen sustancialmente las mismas coloraciones, es posible utilizar en un mismo conjunto unos productos por ejemplo abombados y otros que no lo son, sin diferencia de aspecto. Los productos se yuxtaponen sin dañar la estética.

15 En la práctica, cuanto más "neutros" sean los productos, más permite su coloración su yuxtaposición, antes y después del tratamiento térmico.

20 En la práctica, unos acristalamientos que responden a estas exigencias de coloración presentan preferentemente, antes y después del tratamiento térmico, unas variaciones de a^* y b^* tales como $\Delta E^* \leq 2$ y ventajosamente $\Delta E^* \leq 1$, con:

$$\Delta E^* = (\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

25 Fuera de las capas que determinan las características ópticas de los acristalamientos según la invención, y con el objetivo de proteger aún más estas capas contra los riesgos de deterioro en las operaciones ulteriores, en particular de almacenamiento y de transporte, es posible y ventajoso recubrir estas capas por un revestimiento temporal que se elimine antes de la colocación de estos acristalamientos.

30 Se conoce recubrir los acristalamientos con películas de ceras o polímeros diversos solubles que pueden eliminarse por lavado. Estos productos se pueden utilizar para proteger las capas realizadas según la invención.

35 La utilización de estos productos de protección necesita dos operaciones suplementarias sobre los acristalamientos, la aplicación, por un lado, y el lavado ulterior, por el otro. En el caso de los acristalamientos que deben sufrir un tratamiento térmico, es preferible utilizar un revestimiento de carbono, el cual se puede integrar en las operaciones de depósito por pulverización catódica, y cuya eliminación se realiza por sí misma durante el tratamiento térmico por combustión al contacto con el aire.

40 Los acristalamientos según la invención se constituyen a partir de hojas de cristal de diferentes grosores. Pueden también estar constituidos de hojas de cristal claro o coloreado en la masa, principalmente para conferirles unas características estéticas, pero también eventualmente para disponer sus propiedades opto-energéticas.

45 Es posible utilizar cristales más absorbentes que los cristales claros, en particular cristales grises o cristales con dominancia ligeramente azul o verde. De manera preferida, cuando se utilizan cristales coloreados, la longitud de onda dominante en reflexión λ_m , para un iluminante D65 en un ángulo sólido de 2° , está comprendida entre 475 y 600 nm.

50 La invención se describe de manera detallada a continuación mediante unos ejemplos de realización de la invención, llegado el caso haciendo referencia a los dibujos anexos, en los que las figuras 1 a 3 son unas representaciones esquemáticas de acristalamientos según la invención.

La figura 1 muestra un acristalamiento 1 que comprende una capa a base de óxido de titanio 2. Los grosores respectivos no se han respetado como medida de la claridad.

55 La figura 2 es un acristalamiento según la invención que, además de la capa a base de óxido de titanio 2, comprende una capa 3 cuyo papel es dificultar la difusión de constituyentes de la hoja de cristal 1.

60 La figura 3 representa un acristalamiento según la invención que, además de las capas anteriores, comprende un revestimiento de protección 4. El revestimiento en cuestión, aplicado a título temporal, tiene como función esencial prevenir rayados, arañazos y otras alteraciones mecánicas susceptibles de alcanzar las capas funcionales 3. Esta capa, en el caso de los acristalamientos que sufren un tratamiento térmico posterior a la formación de las capas funcionales, está ventajosamente constituida de un material que se elimina por combustión durante este tratamiento térmico. Una capa de carbono es particularmente ventajosa para constituir este revestimiento.

65 Los productos según la invención se analizan en particular por sus cualidades de resistencia mecánica o química. Las pruebas a la que se someten son las mismas que las utilizadas para la evaluación de los acristalamientos

análogos, cuyas capas funcionales se producen por pirólisis. Los acristalamientos según la invención deben alcanzar unos rendimientos equivalentes.

5 Los ensayos comprenden sistemáticamente unas pruebas de resistencia a la humedad (21 días en cámara climática), unas pruebas de resistencia química (niebla salina neutra de 21 días y exposición a cinco ciclos de SO₂), una prueba de resistencia a la abrasión (AWRT por Automatic Web Rub Test) y a las rayaduras (DBT por Dry Brush Test). Las pruebas de resistencia química son las descritas en el proyecto de norma prEN 1096-2. Los ensayos de abrasión son específicos de los ensayos de las capas depositadas por "magnetron sputtering". Estos dos ensayos son sustancialmente más "severos" que los ensayos análogos descritos en la norma indicada anteriormente. Dicho de otra manera, las pruebas de abrasión conseguidas en los ejemplos realizados, son necesariamente satisfactorias en las condiciones de esta norma.

15 La prueba en cámara climática consiste en exponer la muestra en un horno mantenido a 40±1,5°C durante 21 días. La prueba se consigue cuando la muestra permanece libre de manchas. La obsolescencia en estas condiciones para cada día corresponde a una exposición de un año a los peligros atmosféricos habituales.

La muestra no debe decolorarse, ni, de manera general, soportar defectos de ningún tipo, como el desprendimiento de la capa.

20 El ensayo de resistencia a la atmósfera ácida se lleva a cabo de la siguiente manera:

La muestra se coloca en un recinto cargado de atmósfera ácida (dos litros de agua para 2 litros de SO₂), llevada a 40°C durante 8 horas. Vuelta a llevar a la temperatura ambiente, la muestra permanece 16 horas más en la atmósfera en cuestión. El mismo ciclo se ha repetido 4 veces. La capa no debe soltarse.

25 El ensayo de fricción húmeda "AWRT" (automatic wet rub test) se efectúa con un cabezal circular de teflón revestido de un tejido de algodón (ADSOL ref. 40700004). Éste se desplaza bajo carga de 1050 g de la capa. El algodón se mantiene húmedo durante toda la prueba con agua desmineralizada. La frecuencia de las oscilaciones es de 60 a 90 por minuto. Las muestras se observan para detectar las alteraciones de la capa.

30 La prueba del cepillo seco "DBT" (dry brush test) se efectúa sobre un aparato Erichsen (modelo 494) equipado de un cepillo estandarizado (ASTM D2486). Cada fibra del cepillo tiene un diámetro de 0,3 mm. Las fibras se agrupan en haz de 4 mm de diámetro. El peso total aplicado por el cepillo y su soporte es de 454 g. La prueba comprende 1000 ciclos de vaivén.

35 Las mediciones de los tamaños ópticos se realizan según la norma EN410.

Las muestras se realizan sobre hojas de cristal "float" claro de 4 mm de grosor.

40 Ejemplo 1

Se deposita una capa de óxido de titanio que comprende un 12% de átomos de aluminio con respecto al conjunto de los átomos metálicos.

45 El grosor de la capa es de 572Å.

Los ensayos de resistencia química y mecánica son satisfactorios. Las propiedades ópticas de la muestra están en transmisión, reflexión (bajo 2°) y para los datos colorimétricos (iluminante D65 bajo 10°) en transmisión y en reflexión:

50

TL	R	a* trans.	b* trans.	a* ref.	b* ref.
71,1	26,9	0,3	-0,3	-3,1	1,2

Ejemplos 2, 3 y 4 y 2', 3', 4'.

55 Las muestras de los ejemplos 2 y 3 comprenden una capa de óxido de titanio al 50% en peso, siendo el 50% restante óxido de circonio. En el ejemplo 2, la capa tiene un grosor de 300Å. Para el ejemplo 3, la capa es de 600Å.

La muestra 4 comprende sobre el cristal una primera capa de óxido de estaño al 50% en peso y de óxido de zinc al 50% en peso. En este caso, las dos capas tienen cada una un grosor de 300Å.

60 Las muestras 2', 3', 4' son de estructura idéntica a las anteriores. Han sufrido un tratamiento térmico a 670°C durante 8 minutos 30 segundos.

Todas las muestras sin tratamiento térmico satisfacen las pruebas químicas. La resistencia a la abrasión se satisface para las muestras 3 y 4.

Las muestras 2' presentan un velo un poco superior al límite de lo que se considera como aceptable. Las muestras 3', de misma naturaleza pero cuya capa es un poco más gruesa, son un poco mejores en lo que se refiere a la formación de velo en las pruebas ácidas que son las más severas.

5

Las muestras 3' y sobre todo 4' soportan con éxito las pruebas de abrasión.

Las propiedades ópticas de estas muestras se detallan en la tabla siguiente:

	TL	R	a* trans.	b* trans.	a* ref.	b* ref.	ΔE* ref.
2	75,93	21,04	- 1,0	5,05	- 1,41	- 9,59	
2'	75,44	21,33	- 0,99	5,14	- 1,54	- 9,32	0,43
3	64,88	32,16	- 0,05	0,98	- 2,22	- 0,81	
3'	64,58	32,27	- 0,09	0,70	- 2,25	- 0,21	0,60
4	69,48	27,54	- 0,45	1,37	- 2,13	- 1,25	
4'	70,41	26,06	- 0,58	1,51	- 2,00	- 1,74	1,45

10

Ejemplos 5 a 12 y 5' a 12'.

Diferentes sistemas de capas que comprenden una capa a base de óxido de estaño y una capa a base de óxido de zinc se ensayan en las condiciones anteriores.

15

La composición de los sistemas de capas utilizados y sus grosores en Å se detallan en la tabla siguiente, en la que:

- TZO indica una capa de óxido de titanio al 50% en peso de óxido de circonio;

20

- ZSO5 indica una capa de óxido de estaño al 50% en peso de óxido de zinc;

- TCrO indica una capa de óxido de titanio al 8% en peso de óxido de cromo;

25

- SnO₂ indica una capa de óxido de estaño sin otro óxido.

Los ejemplos 10 a 12 y 10' a 12' no son según la invención.

	ZSO5	SnO ₂	TZO	TCrO
5	300		300	
6	250		250	
7		300	300	
8		250	250	
9		200	200	
10		300		300
11		250		250
12	250			250

30

Las muestras sometidas a las pruebas de abrasión han alcanzado todas el resultado de 4, lo que corresponde a lo que es aceptable.

Sometidos al tratamiento térmico anteriormente utilizado (670°C, durante 8 minutos 30 segundos), conducen a las propiedades ópticas reunidas en la tabla siguiente, en la que g es el factor solar.

	TL	R	g	Selec.	a* trans.	b* trans.	a* ref.	b* ref.
5'	70,9	26,2	71,8	0,99	- 0,2	4,5	- 1,8	- 5,8
6'	74,7	23,1	74,3	1,01	- 0,5	4,3	- 1,5	- 7,8
7'	68,8	29,7	70,1	0,98	0	3,4	- 2	- 5,2
8'	68,8	26,3	70,8	0,97	0,5	7,4	- 1,8	- 7,9
9'	73,8	22,8	73,8	1	- 0,3	6,1	- 1,5	- 9,2
10'	71,4	26,6	71,7	1	- 0,4	6,9	- 1,9	- 9,4
11'	72,1	25,7	72,2	1	- 0,5	6,5	- 2	- 8,9
12'	7-,8	20	75,8	1,01	- 0,7	4,9	- 0,5	- 6,8

35

Ejemplos 13 a 15

Para estos ejemplos, se utiliza una capa de SiO₂ en protección contra la difusión. Los grosores de las capas de SiO₂ y de óxido de titanio que comprenden un 50% de óxido de circonio se expresan en Å. La tabla comprende también

los valores de reflexión y las variaciones de reflexión y unos valores a^* y b^* después de que el acristalamiento haya sido sometido al tratamiento térmico indicado anteriormente:

	SiO ₂	TZO	R	ΔR	Δa^*	Δb^*
13	100	500	29,49	0,03	- 0,01	- 0,11
14	300	500	29,4	0,05	- 0,04	- 0,31
15	170	380	24,64	- 0,02	- 0,08	0

5 Las modificaciones de las propiedades consecutivas al tratamiento térmico siguen siendo muy limitadas.

Las muestras satisfacen, por otro lado, las pruebas de resistencia a la humedad, a la niebla salina, a la cámara climática y a la abrasión.

10 Ejemplos 16 a 19

Los ejemplos se refieren a acristalamientos en los que la capa de óxido de titanio modificada se asocia a una capa que previene la difusión compuesta de nitruro de silicio. Los resultados análogos a los anteriores aparecen también en la tabla.

15

	Si ₃ N ₄	TZO	R	ΔR	Δa^*	Δb^*
16	100	500	29,94	0,05	0	- 2,03
17	250	250	24,48	- 0,98	- 0,04	- 0,29
18	300	500	28,06	0,46	- 0,11	- 2,1
19	300	200	23,37	- 1,01	0,07	- 0,26

Como anteriormente, las variaciones ocasionadas por el tratamiento térmico siguen siendo limitadas y las resistencias mecánicas y químicas satisfacen las exigencias prácticas.

20 Ejemplos 20 a 22 (fuera de la invención)

Para estos ejemplos, la capa a base de TiO₂ (TNO) se modifica por el óxido de niobio (50% en peso). La capa anti-difusión es el óxido de estaño. Los resultados análogos a los anteriores aparecen también en la tabla.

	SnO ₂	TNO	R	ΔR	Δa^*	Δb^*
20	300	300	30,0	- 1,1	- 1,4	- 1,4
21	400	200	28,1	- 0,5	- 2,1	- 2,1
22	400	400	29,6	0	- 3,6	- 3,6

25

Como anteriormente, las muestras presentan una buena resistencia mecánica y química.

Ejemplos 23 a 29

30 Los ejemplos son todos llevados a cabo con varias capas que confieren las propiedades reflectantes. Una capa de óxido de titanio está asociada a la capa que asegura la resistencia química y mecánica. Para los ejemplos 23 y 24 la capa superior (TZO) es a base de titanio y de óxido de circonio (50% en peso). Los ejemplos 25 a 29, fuera de la invención, tienen por capa superior (TNO) una capa que comprende óxido de niobio (50% en peso).

35 Los resultados obtenidos son los siguientes:

	TiO ₂	TZO/TNO	R	ΔR	Δa^*	Δb^*
23	200	300	32,4	- 2,5	1,0	1,0
24	400	400	29,5	0,8	0	0
25	300	300	34,6	- 2,1	2,3	2,3
26	200	200	30,7	- 2,4	1,6	1,6
27	300	250	34,3	- 1,2	1,4	1,4
28	300	350	33,6	0,6	- 0,3	- 0,3
29	300	350	34,3	- 2,4	2,8	2,8

La superposición de las capas a alto índice conduce bien al crecimiento de la reflexión global. Las cualidades mecánicas y químicas son satisfactorias.

40

Ejemplos 30 a 32

Todos estos ejemplos se realizan utilizando un sistema de capas reflectantes de las cuales una capa de óxido de titanio depositada a partir de una diana cerámica (TXO). Las capas superiores son de aleación de óxido de titanio y

ES 2 683 895 T3

de óxido de circonio al 50% en peso (30), o al 25% de óxido de circonio (31) o también de una capa análoga a la anterior coronada por una capa de una aleación triple de óxido de titanio de circonio y de silicio (respectivamente 45/45/6% en peso, la diana contiene también óxido de itrio sin función particular) designado TZSO (32).

	TXO	TZO(TZSO)	R	ΔR	Δa^*	Δb^*
30	350	100	30,96	3,16	- 0,14	2,52
31	107	352	28,38	- 1,03	- 0,13	- 0,31
32	107	352+100	29,98	- 0,19	0,15	- 0,35

5

El papel de la capa TXO sobre la reflexión está otra vez bien ilustrado. Incluso para unos grosores totales análogos, el ejemplo 30 que comprende la capa TXO la más gruesa es más reflectante que el ejemplo 31. La adición de la capa TZSO incrementa también la reflexión del ejemplo 32 por comparación a la del ejemplo 30.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Acristalamiento que comprende al menos una capa superior depositada por pulverización catódica al vacío, capa compuesta de uno o varios óxidos de los elementos del grupo que comprende: Al, Zr, Hf, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Si y que comprende para una proporción ponderal que no es inferior al 40% y no superior al 95%, de óxido de titanio, el grosor de la capa en cuestión y eventualmente de las de las otras capas también constituidas de óxidos metálicos presentes, siendo seleccionado(a) de manera que, en una hoja de cristal "float" claro de 4 mm de grosor, esta o estas capas conducirían a una reflexión de al menos un 15% y una transmisión luminosa de al menos un 60%, siendo el grosor de la capa superior a base de óxido de titanio seleccionado entre 15,0 y 90,0 nm y preferentemente entre 20,0 y 50,0 nm.
- 10 2. Acristalamiento según la reivindicación anterior, en el que el grosor de la capa a base de óxido de titanio o del sistema de capas que comprende esta, se selecciona de tal manera que en una hoja de cristal "float" claro de 4mm de grosor, esta o estas capas conducirían a una reflexión del 20 al 40%.
- 15 3. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa a base de óxido de titanio y eventualmente las otras capas de óxidos presentes son tales como las aplicadas sobre una hoja de cristal "float" claro de 4 mm de grosor, la absorción de esta hoja revestida sería inferior al 20% de la luz incidente y preferentemente inferior al 10%.
- 20 4. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa o el sistema de capas satisface los ensayos de resistencia a la condensación, a la niebla salina y al ensayo de acidez tales como se define en el proyecto de norma prEN 1096-2.
- 25 5. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el color en reflexión en el sistema CIE es tal que bajo iluminante D y en el ángulo sólido de 10° con respecto a la normal al acristalamiento, $a^* \leq 0$ y $b^* \leq 6$.
- 30 6. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, para el cual, cuando se somete a un tratamiento térmico de al menos 550°C y durante 5 minutos, el velo medido no supera el 2 y preferentemente el 1%.
- 35 7. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa a base de óxido de titanio comprende óxido de circonio que representa entre el 25 y el 60% en peso y preferentemente entre el 40 y el 55%.
- 40 8. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende además la capa a base de óxido de titanio y de al menos otro óxido, y situada entre esta capa y la hoja de cristal, al menos una capa de óxido con índice de refracción superior al de esta capa a base de óxido de titanio.
- 45 9. Acristalamiento según la reivindicación 8, en el que la capa a índice de refracción superior es una capa de óxido de titanio.
- 50 10. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende, dispuesta entre la hoja de cristal y esta capa a base de óxido de titanio, al menos una capa de SiO_2 o de Si_3N_4 .
- 55 11. Acristalamiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende, dispuesta entre la hoja de cristal y esta capa a base de óxido de titanio, al menos una capa a base de óxido de estaño.
- 60 12. Acristalamiento según la reivindicación 11, en el que la capa a base de óxido de estaño comprende al menos un 30% y preferentemente al menos un 40% en peso de óxido de estaño, estando el resto constituido esencialmente de óxido de zinc.
13. Acristalamiento según la reivindicación 12, en el que la capa a base de óxido de estaño presenta un grosor que no es superior a 1,2 veces el grosor de la capa a base de óxido de titanio.
14. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la hoja de cristal revestida es una hoja coloreada en la masa con una longitud de onda dominante en reflexión λ_m bajo iluminante D65 y 2° de ángulo sólido, comprendido entre 475 y 600nm.
15. Acristalamiento según la reivindicación 11, en el que la capa a base de óxido de titanio está constituida en proporciones ponderales sustancialmente iguales óxido de titanio y de óxido de circonio, una capa, constituida en proporciones sustancialmente iguales de óxido de estaño y de óxido de zinc, estando dispuesta entre la hoja de cristal y la capa a base de óxido de titanio.

Fig.1

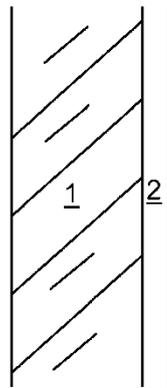


Fig.2

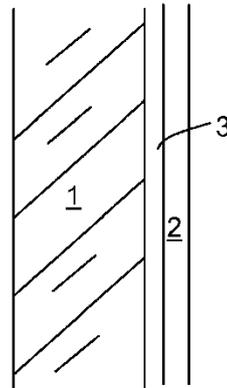


Fig.3

