

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 505**

51 Int. Cl.:

C03C 17/34

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.03.2015** **PCT/FR2015/050762**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015** **WO15145073**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2015** **E 15717032 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018** **EP 3122694**

54 Título: **Acristalamiento provisto de un apilamiento de capas delgadas para protección solar**

30 Prioridad:

28.03.2014 FR 1452688

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

03.04.2019

73 Titular/es:

SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)
18 avenue d'Alsace
92400 Courbevoie, FR

72 Inventor/es:

MAILLET, ALEXANDRE;
MAGNE, CONSTANCE y
AGUIAR, ROSIANA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 707 505 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 para protección solar

La invención se refiere a acristalamientos que comprenden un apilamiento de capas delgadas que actúan sobre la radiación solar y destinados más particularmente para la protección solar.

- 5 El acristalamiento según la invención es más particularmente adecuado para equipar edificios, aunque no se limita a ello y, en particular, se puede utilizar también en la industria de automóviles como ventana lateral, techo practicable o también luneta posterior.

De una manera conocida, seleccionando la naturaleza química, los espesores y la sucesión de las capas delgadas que constituyen el apilamiento, es posible actuar de manera significativa sobre la cantidad de energía de radiación solar que entra o sale de un local o de un habitáculo. En particular, tal acristalamiento permite evitar el calentamiento excesivo en su interior en verano y de esta manera contribuye a limitar el consumo de energía requerida para su climatización.

La invención también se refiere a tal acristalamiento utilizado como antepecho, una vez opacificado, de forma que forme parte de un panel de paramento de fachada, y que permita, en combinación con acristalamientos para la visión, proporcionar superficies exteriores de edificios totalmente acristaladas y uniformes.

Estos acristalamientos (y antepechos) en capas están sujetos a un cierto número de restricciones: con respecto a los acristalamientos, las capas usadas deben ser, en primer lugar, suficientemente filtrantes frente a la radiación solar, es decir, deben permitir el aislamiento térmico mientras permiten, sin embargo, pasar al menos una parte de la luz, medida por la transmisión luminosa T_L . Además, estas prestaciones térmicas deben conservar la apariencia óptica y estética del acristalamiento: por lo tanto, es deseable que se pueda modular el nivel de transmisión luminosa del sustrato, mientras que al mismo tiempo se mantiene un color que se considera estético y de preferencia esencialmente neutro, más particularmente en reflexión externa. Esto también es cierto para los antepechos con respecto a la apariencia en reflexión.

Según otro aspecto esencial, estas capas también deben ser suficientemente duraderas, más aún si en el acristalamiento, una vez instalado, están sobre una de las caras exteriores del acristalamiento (en oposición a las caras "interiores", vueltas hacia la lámina de gas intermedia de un doble acristalamiento, por ejemplo).

En la actualidad, se impone en gran medida otra restricción: cuando los acristalamientos están constituidos al menos parcialmente por sustratos de vidrio, estos últimos muy a menudo experimentan uno o varios tratamientos térmicos, por ejemplo del tipo abombado si se desea darles una forma curvada (vitrina), o bien del tipo templado o también recocido si se desea que sean más resistentes y por lo tanto menos peligrosos en el caso de impactos.

Aunque depositar las capas después del tratamiento térmico del vidrio es complejo y costoso, también se sabe que depositar las capas sobre el cristal antes de llevar a cabo tal tratamiento térmico puede causar una modificación sustancial de las propiedades, en particular las propiedades ópticas y energéticas de tales apilamientos.

De esta manera, se busca obtener, y este es el objetivo de la presente invención, apilamientos de capas delgadas que puedan ser capaces de soportar tratamientos térmicos sin modificar demasiado significativamente las propiedades ópticas/térmicas del acristalamiento en su conjunto y sin degradación de su apariencia general observada antes del templado. En particular, en tal caso, se hablará de capas "abombables" o "templables".

Un ejemplo de acristalamiento antisolar para edificios se da en las patentes EP-0 511 901 y EP-0 678 483: se trata de capas funcionales para filtrar la radiación solar, las cuales están hechas de aleación de níquel-cromo, opcionalmente nitrurada, de acero inoxidable o de tántalo, y que se colocan entre dos capas de dieléctrico de óxido de metal, tal como SnO_2 , TiO_2 o Ta_2O_5 . Estos acristalamientos son buenos acristalamientos antisolares que tienen durabilidad mecánica y química satisfactoria, pero no son verdaderamente "abombables" o "templables", ya que las capas de óxido que rodean la capa funcional no pueden impedir su oxidación durante el abombado o el templado, oxidación que se acompaña de una modificación de la transmisión luminosa y de la apariencia en general del acristalamiento en su conjunto.

Se han llevado a cabo recientemente muchos estudios con el fin de hacer que las capas sean abombables/templables en el campo de los acristalamientos de baja emisividad, dirigiéndose más bien a las transmisiones de alta luminosidad, al contrario de los acristalamientos antisolares. Ya se ha propuesto utilizar, por encima de las capas funcionales de plata, capas de dieléctrico a base de nitrato de silicio, siendo este material relativamente inerte con respecto a la oxidación a alta temperatura y demostrando que es capaz de preservar la capa de plata subyacente, como se describe en la patente EP-0 718 250.

Se han descrito otros apilamientos de capas que actúan sobre la radiación solar y las cuales se presume que son abombables/templables, que recurren a capas funcionales distintas de la plata: la patente EP-0 536 607 utiliza capas funcionales de un nitrato de metal, del tipo TiN o CrN, con capas protectoras de metal o de derivados de silicio, la patente EP-0 747 329 describe capas funcionales de aleación de níquel del tipo NiCr, combinadas con capas de nitrato

de silicio.

Por otra parte se conocen, de la solicitud de patente WO2007/028913, estructuras de apilamiento que utilizan dióxido de titanio (TiO_2) o dióxido de circonio (ZrO_2) como capa que actúa principalmente sobre la radiación solar, depositándose esta capa sobre una capa inferior de nitruro de silicio.

- 5 De esta manera, se ha revelado que tal producto es relativamente efectivo con respecto a sus propiedades para reflejar el calor que proviene de la radiación solar y es relativamente simple y económico de depositar utilizando la técnica de pulverización catódica asistida por campo magnético (magnetron).

10 Como se describe en la solicitud WO 2007/028913, la deposición de un apilamiento del tipo descrito previamente utilizando tal técnica, hace posible depositar apilamientos de capas cuyo espesor se puede controlar con precisión de nanómetros, lo que permite que se ajuste la colorimetría deseada del acristalamiento, en particular su neutralidad colorimétrica. El apilamiento depositado de esta manera también es satisfactorio desde el punto de vista de sus propiedades de resistencia mecánica a alta temperatura, en particular en condiciones de tratamiento térmico a alrededor de 600-630°C, características de los procedimientos de templado o de abombado más comunes. De esta manera, el acristalamiento según la solicitud WO 2007/028913, que ha experimentado tal tratamiento térmico, no presenta ninguna modificación notable de sus propiedades, ya sea en términos de prestaciones energéticas o de colorimetría. Además, se indica que tal tratamiento térmico no causa la aparición de ningún defecto óptico, tal como microfisuras o poros dentro del apilamiento, a menudo denominados *microcracks* o *pinholes* en el campo.

15 Los experimentos llevados a cabo por la Solicitante, sin embargo, han demostrado que a una temperatura más alta, es decir cuando el tratamiento térmico de templado, de abombado o de recocido se lleva a cabo por encima de 650°C, aunque el apilamiento no presente ninguna microfisura ni otro defecto, aparece un fenómeno de opacidad, sin que ninguna modificación estructural particular observable dentro del acristalamiento pueda explicar tal fenómeno.

20 Para los propósitos de la presente invención, por "opacidad", medida como un porcentaje, se entiende la pérdida por difusión de la luz, es decir, de forma convencional, la proporción entre la parte difundida de la luz (fracción difusa o T_d) y la luz transmitida directamente a través del acristalamiento (T_L), expresada generalmente como porcentajes. De esta manera, la transmisión difusa mide la fracción de luz difundida por las capas depositadas en la superficie del sustrato de vidrio. La opacidad puede medirse convencionalmente por técnicas de espectroscopia, utilizando un espectrofotómetro, permitiendo la integración sobre todo el intervalo del visible (380-780 nm) determinar la transmisión normal T_L y la transmisión difusa T_d .

25 Asimismo, es posible que tales acristalamientos se utilicen en el campo de la construcción como acristalamiento de antepecho una vez opacificado, al menos parcialmente o lo más a menudo totalmente.

El acristalamiento de antepecho, más a menudo llamado antepecho en el campo, por ejemplo, puede hacer posible ocultar elementos de construcción tales como el cableado eléctrico, fontanería, climatización o, de manera más general, todos los elementos estructurales del edificio.

30 En particular, en edificios que incorporan zonas acristaladas muy grandes, el uso de acristalamientos de antepecho es ventajoso para respetar la estética y la unidad arquitectónica de la gran zona acristalada, que puede cubrir prácticamente toda la superficie del edificio.

35 Más precisamente, para tales edificios, dado el tamaño significativo de las superficies acristaladas, los acristalamientos utilizados deben comprender, sobre toda su superficie, apilamientos que tienen propiedades de control solar que hacen posible limitar el costo de la climatización en verano y de preferencia propiedades de aislamiento térmico que hacen posible reducir las pérdidas de energía emitida por el edificio en invierno. Los acristalamientos, presentes sobre prácticamente toda la superficie del edificio, por lo tanto, cubren tanto las partes que deben ofrecer transmisión de luz significativa (llamado entonces acristalamiento de visión) y aquellas cuya transmisión debe ser prácticamente cero (efecto de ocultamiento) a fin de ocultar los elementos estructurales del edificio (acristalamiento de antepecho). Para este fin, es normal utilizar capas de esmalte opaco para obtener tal enmascaramiento.

40 Para una estética uniforme desde una vista exterior del edificio, es útil conservar el sistema de capas, incluso en las partes revestidas con esmalte, lo cual resulta en la necesidad de depositar el esmalte sobre el apilamiento de capas en al menos una parte, por lo general en la totalidad, del acristalamiento de antepecho. En estas capas, la aplicación de la capa de esmalte, en particular el tratamiento térmico requerido para su formación también puede causar la aparición de defectos. En particular, los apilamientos de capas normalmente formados por deposición a vacío del tipo pulverización catódica, menos resistentes que las capas pirolíticas, son por regla general más frágiles con respecto a las altas temperaturas y la deposición del esmalte con frecuencia genera defectos visibles después del tratamiento térmico. Más específicamente, el esmalte tal como se deposita de forma general se compone de un polvo que contiene una frita de vidrio (la matriz vítrea) y pigmentos utilizados como colorantes (siendo la frita y los pigmentos a base de óxidos metálicos), y un medio, también referido como portador, que permite la aplicación del polvo sobre el vidrio y su adhesión al mismo en el momento del depósito. Con el fin de obtener el revestimiento esmaltado final, por lo que es necesario hornearla, y es común que esta operación de horneado se lleve a cabo de forma concomitante con la operación de templado/abombado del vidrio. Para más detalles sobre composiciones de esmalte, se puede hacer referencia a las patentes FR-2 736 348, WO 96/41773, EP-718 248, EP-712 813 y EP-636 588. El esmalte, un

revestimiento mineral, es duradero y se adhiere al vidrio y es por lo tanto un revestimiento opacificante ideal. Sin embargo, como se indicó anteriormente, cuando el acristalamiento está provisto previamente de capas delgadas, es difícil de utilizar puesto que el horneado del esmalte implica un tratamiento térmico a alta temperatura, generalmente de aproximadamente 650°C, o incluso más alta, para el apilamiento de capas. A tales temperaturas, las sustancias químicas resultantes de la preparación para el esmalte o del esmalte mismo tienden a difundirse en las capas subyacentes del apilamiento y a modificarlas químicamente. A fin de evitar este fenómeno, la solicitud WO2011/045412 propone el uso de una capa superficial (es decir, directamente en contacto con el esmalte) del apilamiento a base de óxido de titanio, de óxido de niobio o de óxido de tántalo, haciéndose dicha capa superficial más resistente mediante la incorporación de un óxido de metal del grupo Ta, Nb, Al, Zr, Hf, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Si o también Zr.

El objetivo de la invención es, por lo tanto, desarrollar un acristalamiento que comprende un sustrato de tipo de vidrio que lleva un apilamiento de capas delgadas que actúa sobre la radiación solar incidente, lo que hace posible resolver los problemas anteriormente expuestos. En particular, el acristalamiento deseado según la invención tiene propiedades térmicas adecuadas para la protección solar de los edificios, propiedades ópticas de colorimetría y de transmisión de luz, que también son adecuadas para tal uso, y también una capacidad para soportar los tratamientos térmicos sin daño, en particular un esmaltado, es decir, sin la aparición de opacidad, incluso a muy alta temperatura, es decir, mayor o igual a 650°C.

En su forma más general, la presente invención se refiere a un acristalamiento de protección solar que comprende un sustrato, de preferencia de vidrio provisto de un apilamiento de capas delgadas, en el que dicho apilamiento está constituido por la sucesión de las siguientes capas a partir de la superficie del vidrio:

- una capa inferior o un conjunto de capas inferiores, estando constituidas dicha o dichas capas inferiores por materiales dieléctricos,
- una capa a base de óxido de titanio que comprende también silicio, estando comprendida la relación atómica Si/Ti total en tal capa entre 0.01 y 0.25, capa en la que Si y Ti representan al menos 90% de los átomos distintos al oxígeno, de preferencia al menos 95%, o incluso al menos 97%, incluso la totalidad de los átomos distintos al oxígeno, estando comprendido el espesor físico de tal capa entre 20 y 70 nm, de preferencia entre 20 y 50 nm,
- una capa superior o un conjunto de capas superiores, estando constituidas dicha o dichas capas superiores por materiales dieléctricos.

Además de la capa a base de óxido de titanio, el apilamiento de capas delgadas según la presente invención comprende por lo tanto sólo capas constituidas por materiales dieléctricos y por lo tanto no comprende, en particular, capas de naturaleza metálica, en particular del tipo de las descritas anteriormente por sus propiedades de reflexión y/o de absorción de la radiación infrarroja, en particular aquellas constituidas por metales preciosos tales como Ag, Pt, Pd, Au o también Cu, ni capas de nitruro metálico, del tipo TiN o CrN, o también a base de níquel, como NiCr.

Según modos de realización particulares y preferidos de la presente invención, los cuales pueden, por supuesto, combinarse entre sí cuando sea apropiado:

- Los materiales dieléctricos que constituyen las capas superiores y las capas inferiores se eligen entre los óxidos de zinc, de silicio, de estaño, de titanio, de zinc y estaño, los nitruros de silicio y/o de aluminio, y los oxinitruros de silicio y/o de aluminio.

- El espesor óptico total de la o de las capas inferiores está comprendido entre 30 y 90 nm, de mayor preferencia entre 40 y 70 nm.

- El espesor óptico total de la o de las capas superiores está comprendido entre 7 y 30 nm, de mayor preferencia entre 10 y 20 nm.

- El acristalamiento comprende, entre la superficie del vidrio y la capa de óxido de titanio, dos capas inferiores, de las cuales una capa a base de óxido de silicio, el espesor físico de la cual está comprendido de preferencia entre 10 y 20 nm, y una capa a base de nitruro de silicio, el espesor físico de la cual está comprendido de preferencia entre 15 y 25 nm.

- El acristalamiento comprende, entre la superficie del vidrio y la capa de óxido de titanio, una sola capa inferior a base de nitruro de silicio, el espesor físico de la cual está comprendido de preferencia entre 15 y 35 nm.

- El acristalamiento comprende, en la parte superior de la capa de óxido de titanio, la sucesión de una capa superior a base de óxido de silicio, que tiene de preferencia un espesor físico comprendido entre 5 y 10 nm, y de una capa superior a base de óxido de titanio, que tiene de preferencia un espesor comprendido entre 1 y 3 nm.

- Según un primer modo de realización, tal proporción Si/Ti es homogénea en todo el espesor de la capa a base de óxido de titanio.

- Según otro modo de realización, diferente del anterior, la capa a base de óxido de titanio comprende una sucesión de estratos en los cuales la proporción Si/Ti oscila entre 0 y 0.20.

- La proporción atómica Si/Ti total en la capa está comprendida entre 0.05 y 0.20, de mayor preferencia está comprendida entre 0.05 y 0.15.

- 5 - La transmisión luminosa T_L del acristalamiento está comprendida entre 50% y 80% y de mayor preferencia comprendida entre 60% y 70%, y el factor solar FS es próximo al valor de T_L . Por el término "próximo" se entiende que la diferencia entre los dos valores es menor de 5% y de mayor preferencia es menor de 3%, o incluso es del orden del porcentaje.

10 El acristalamiento según la invención puede haber experimentado un tratamiento térmico del tipo abombado, templado y/o recocido.

La invención también se refiere a un acristalamiento de antepecho, al menos parcialmente opacificado, y de preferencia totalmente opacificado, por un revestimiento adicional, estando tal revestimiento en la forma de un esmalte o de una laca. En tal acristalamiento de antepecho, el revestimiento adicional en forma de esmalte o de laca puede depositarse en la parte superior del apilamiento de capas.

15 Finalmente, la invención se refiere a un acristalamiento múltiple, en particular un acristalamiento doble, que incorpora un acristalamiento tal como se describe previamente.

20 Como se indicó anteriormente, el apilamiento de capas según la invención puede esmaltarse a temperaturas muy altas, en particular del orden de 650°C, o incluso mayor, en el sentido de que es posible depositar la frita del esmalte sobre la cara del sustrato sin revestimiento o de preferencia, sobre la cara ya revestida del apilamiento de capas y hornearla a alta temperatura sin modificar sustancialmente la apariencia óptica del acristalamiento en su conjunto, con referencia a un acristalamiento de visión provisto de las mismas capas, en particular en reflexión externa. En particular, es posible según la invención depositar el esmalte a temperatura muy alta sin la aparición de opacidad en el acristalamiento. En virtud de estas ventajas, se hace posible proporcionar antepechos que ofrecen color armónico y gran similitud en la apariencia exterior con los acristalamientos de visión, y formar así fachadas completamente acristaladas uniformes y estéticas.

25 Según la invención, la o las capas superiores o capas inferiores de materiales dieléctricos del apilamiento, en particular aquellas que son a base de silicio, en particular de nitruro o de oxinitruro de silicio, también pueden contener un metal minoritario con respecto al silicio, por ejemplo aluminio, por ejemplo hasta 10% molar en relación con el silicio. Esto es particularmente útil para acelerar el depósito de la capa por pulverización catódica por magnetrón y reactiva, donde el objetivo de silicio se hace más conductor por "dopaje" con aluminio. En el sentido de la presente invención, de este modo se entiende de manera más general que las capas superiores o las capas inferiores de materiales dieléctricos están constituidas esencialmente por tales materiales, sin excluir, sin embargo, que otros elementos, en particular otros cationes, estén presentes pero en cantidades muy minoritarias, en particular con el propósito de facilitar la deposición de las capas por medio de los procedimientos utilizados, muy particularmente de pulverización por magnetrón.

35 En el sentido de la presente invención, por espesores ópticos se entiende clásicamente el producto de su espesor real (físico) multiplicado por su índice de refracción. Así, un espesor óptico de 50 nm de Si_3N_4 , el índice de refracción del cual es de aproximadamente 2.0, corresponde a un depósito de 25 nanómetros (espesor físico) de tal material.

40 La invención tiene como objetivo acristalamientos "monolíticos" (es decir, constituidos por un solo sustrato) o acristalamientos múltiples aislantes del tipo de acristalamiento doble o incluso de acristalamiento triple, de los que al menos uno de los constituyentes (hojas) es un acristalamiento según la invención. De preferencia, se trate de acristalamientos monolíticos o de doble acristalamiento, los apilamientos de capas están dispuestos en la cara 2 o en la cara 4 (convencionalmente, las caras de los sustratos de vidrio están numeradas desde el exterior hacia el interior del habitáculo/del local equipado con el mismo), y de esta manera proporcionan un efecto de protección óptimo contra la radiación solar.

45 Los acristalamientos a los que se refiere más particularmente la invención tienen una T_L de alrededor de 50% a 80% o de 60% a 70%, y un factor solar FS próximo al valor de T_L . También tienen de preferencia una coloración relativamente neutra con posiblemente un color azul o verde en reflexión externa (del lado del sustrato desprovisto de capas), principalmente con valores a^* y b^* negativos en el sistema de colorimetría internacional (L^* , a^* , b^*) (antes y después de cualquier tratamiento térmico eventual). De esta manera, se obtiene un tono en reflexión atractivo y no muy fuerte, deseado en el campo de la edificación.

50 En el sentido de la presente descripción, los parámetros ópticos y de energía según la invención se miden según los datos informados en la norma internacional ISO9050 (2003).

55 Un objetivo de la invención es también el sustrato en capas al menos parcialmente opacificado por un revestimiento de tipo laca o esmalte, con el propósito de producir antepechos, donde el revestimiento opacificante puede estar en contacto directo con la cara del sustrato ya revestida con el apilamiento de capas. El apilamiento de capas por lo tanto

puede ser completamente idéntico para el acristalamiento de visión y para el antepecho. Según la invención, se considera en particular como "esmaltable" la cara del sustrato ya provisto con un apilamiento de capas delgadas y sobre el que es posible depositar, según técnicas convencionales, una composición de esmalte sin la aparición de defectos ópticos en el apilamiento, y con un cambio óptico muy limitado, y en particular sin la aparición de opacidad.

Aunque la aplicación más particularmente pretendida por la invención es el acristalamiento para la edificación, es evidente que se pueden considerar otras aplicaciones, en particular en acristalamientos de vehículos (aparte de los parabrisas, donde se requiere una transmisión de luz muy alta), tales como las ventanas laterales, el techo practicable o la luneta posterior.

Las ventajas de la presente invención se ilustran por medio de los ejemplos no limitantes que siguen, según la invención y comparativos.

Todos los sustratos están hechos de vidrio claro de 6 mm de espesor de tipo Planilux comercializado por la empresa Saint-Gobain Glass France.

Todas las capas se depositan mediante técnicas bien conocidas de pulverización catódica por magnetrón. Más específicamente:

- las capas a base de óxido de titanio se depositan usando objetivos metálicos de titanio que comprenden también, según los ejemplos, silicio o circonio, pulverizándose los objetivos mediante un plasma en atmósfera oxidante para el depósito de las diferentes capas a base de óxido de titanio,
- las capas de nitruro de silicio se depositan usando un objetivo de silicio metálico que comprende 8% en peso de aluminio, y se pulverizan en una atmósfera reactiva que contiene nitrógeno (40% de Ar y 60% de N₂ para el SiN_x). Las capas de nitruro de silicio, por lo tanto, contienen también una cantidad minoritaria de aluminio,
- las capas de óxido de silicio se depositan usando un objetivo de silicio metálico que tiene la misma composición que el anterior, y se pulverizan en una atmósfera reactiva oxidante.

Los ejemplos que siguen se llevaron a cabo con el fin de obtener acristalamientos provistos de apilamientos cuyo espesor y la naturaleza de las capas se ajustan para obtener el mismo nivel de rendimiento energético, es decir un factor solar de 68%.

Ejemplo 1

En este ejemplo comparativo y según la enseñanza de la solicitud WO2007/028913 anterior, un apilamiento constituido por una capa inferior de nitruro de silicio, una capa de óxido de titanio TiO_x y dos capas superiores de SiO₂ y de TiO_x se deposita sobre el sustrato de vidrio según la siguiente secuencia:

Vidrio/SiN_x (30 nm)/TiO_x (22 nm)/SiO₂ (7 nm)/TiO_x (1 nm)

En este ejemplo comparativo, la capa de óxido de titanio se deposita usando un objetivo metálico constituido únicamente por titanio.

Ejemplo 2

En este ejemplo según la invención, se deposita un apilamiento similar al descrito según el ejemplo 1 sobre el mismo sustrato, pero la capa de TiO_x se reemplaza con una capa a base de TiO_x que comprende también silicio. La capa se deposita usando un objetivo metálico que comprende una aleación de titanio y de silicio en una proporción atómica de 90/10. Los espesores de las diferentes capas constitutivas del apilamiento también se ajustan según procedimientos de la técnica de modo que el rendimiento energético del acristalamiento así obtenido sea idéntico al del acristalamiento según el ejemplo 1 precedente.

El apilamiento depositado corresponde a la siguiente secuencia:

Vidrio/SiN_x (23 nm)/Ti_{0.9}Si_{0.1}O_x (31 nm)/SiO₂ (7 nm)/TiO_x (1 nm)

Se verificó por espectroscopía de rayos X (microsonda EPMA) que las proporciones atómicas de titanio y de silicio en la capa a base de óxido de titanio depositada de esta manera corresponden sustancialmente a aquellas inicialmente presentes en el objetivo metálico, siendo la proporción atómica Si/Ti medida de aproximadamente 0.1.

Ejemplo 3

En este ejemplo comparativo, se deposita un apilamiento de la misma naturaleza que el descrito según el ejemplo 1 sobre el mismo sustrato, pero la capa de TiO_x se reemplaza con una capa a base de TiO_x que también comprende

circonio. La capa se deposita usando un objetivo metálico que comprende una aleación de titanio y circonio en una proporción atómica de 90/10. Los espesores de las diversas capas constitutivas del apilamiento también se ajustan según procedimientos de la técnica de modo que el rendimiento energético del acristalamiento así obtenido sea idéntico al del acristalamiento según el ejemplo 1 precedente.

5 El apilamiento depositado, por lo tanto, corresponde a la siguiente secuencia:

Vidrio / SiN_x (25 nm)/Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_x (30 nm)/SiO₂ (7 nm) /TiO_x (1 nm)

Las propiedades ópticas y la colorimetría de los diversos acristalamientos así obtenidos según los ejemplos 1 a 3 se miden según los siguientes criterios:

- transmisión T_L: transmisión luminosa en % según el iluminante D₆₅;

10 - reflexión luminosa del lado del vidrio: (RL_v) en %

- a*(R_v), b*(R_v): coordenadas colorimétricas en reflexión externa según el sistema de colorimetría L*, a*, b*;

- reflexión luminosa del lado de la capa: (RL_c) en %;

- a*(R_c), b*(R_c): coordenadas colorimétricas en reflexión externa según el sistema de colorimetría L*, a*, b*;

15 - transmisión de energía: factor solar FS en %, el cual mide la proporción entre la energía total que entra en el local y la energía solar incidente.

EJEMPLO	TRANSMISIÓN			REFLEXIÓN DEL LADO DE LA CAPA (interior)				REFLEXIÓN DEL LADO DEL VIDRIO (exterior)				TRANSMISIÓN ENERGÉTICA (Factor solar)
	T _L	a*	b	RL _c	L*	a*(R _c)	b*(R _c)	RL _v	L*	a*(R _v)	b*(R _v)	FS (%)
Ejemplo 1	66	0.0	2.4	31	63	-1.8	-3.8	30	61	-2.8	-3.6	68
Ejemplo 2	67	0.0	2.3	31	63	-2.0	-3.2	30	61	-3.1	-2.7	68
Ejemplo 3	67	0.1	1.8	31	63	-2.0	-2.8	30	61	-3.0	-2.6	68

Tabla 1

Los resultados recogidos en la tabla 1 muestran que los niveles de rendimiento óptico, colorimétrico y de energía de los tres ejemplos son sustancialmente similares.

20 Los apilamientos anteriores se someten entonces al mismo tratamiento térmico que el que se indica en la solicitud WO2007/028913 anterior, que consiste en calentamiento a 620°C durante 10 minutos, seguido de templado.

ΔE* se define del modo siguiente:

$\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$, con ΔL*, Δa* y Δb* la diferencia en las mediciones de L*, a* y b* antes y después del tratamiento térmico.

25 El ΔE* antes y después del tratamiento térmico es de aproximadamente o cerca de 1% y todos los acristalamientos retienen sus propiedades antisolares sin cambios, tal como se miden por el factor FS. También están perfectamente calibrados desde un punto de vista estético, muy particularmente en reflexión externa, donde los valores de a* y b* están cerca de cero o son ligeramente negativos, dando un color muy neutro o ligeramente azul-verde que es aceptado para acristalamientos con alta reflexión externa. Todos los valores medidos cambian muy débilmente bajo la influencia del tratamiento térmico: los valores T_L y FS se preservan a aproximadamente 1%, los datos colorimétricos cambian muy poco, y no hay ninguna oscilación de un tinte a otro tinte en reflexión externa. No se observa ningún defecto óptico del tipo de microfisuras o poros en los tres acristalamientos.

La resistencia de los apilamientos a tratamientos térmicos a mayor temperatura se mide entonces según el siguiente protocolo experimental:

35 Láminas de los mismos acristalamientos previamente descritos según los ejemplos 1 a 3 se recubren en primer lugar con una pasta de esmalte en la parte superior del apilamiento de capas delgadas, se depositan por serigrafía y se consolidan por secado a 160°C.

Las láminas se someten entonces a un tratamiento térmico en un horno de gradiente que comprende 3 zonas de resistencias diferentes. Los ajustes de las 3 zonas se regulan inicialmente de tal forma que la temperatura a la cual se someten las láminas oscila de un extremo al otro entre 580 y 680°C.

El gradiente se mide en el momento en que el vidrio sale del horno de gradiente usando un pirómetro que registra 14 puntos de medición en el esmalte.

Después de enfriamiento, se verifica que ninguna de las muestras presente defecto óptico alguno del tipo de microfisura o agujeros (poros). La superficie de los apilamientos en las tres muestras aparece de esta manera regular, homogénea y sin defectos.

La medición de los parámetros L^* , a^* , b^* en reflexión se lleva a cabo en un segundo paso a través del vidrio del lado de la cara no recubierta (es decir, del lado del vidrio). La medición se lleva a cabo utilizando un espectrocolorímetro comercial Minolta CM-600d en modo D65 (iluminante D65). Tal medición parece ser representativa de la observación de un acristalamiento desde el exterior.

Además, constituye una medición indirecta de la opacidad generada en la superficie del acristalamiento, visto desde el exterior. En particular, como la capa de esmalte negro es una capa que absorbe directamente la luz transmitida a través del acristalamiento, el parámetro L^* medido en reflexión por el espectrocolorímetro en la superficie de la lámina (lado del vidrio) es directamente proporcional a la difusión de la luz generada a nivel del apilamiento de capas delgadas. En otras palabras, cuanto mayor es la fracción de luz difundida por el acristalamiento (en particular por el apilamiento de capas), mayor es el valor del parámetro L^* medido en el lado del vidrio.

Las pruebas llevadas a cabo por la sociedad solicitante mostraron que un valor medido de L^* de aproximadamente 10 o más es perceptible a simple vista. En particular, por encima de este valor de opacidad crítico, el acristalamiento pierde su transparencia y tiene una apariencia lechosa (translúcida) indeseable tanto más cuanto mayor es L^* .

Los diferentes valores L^* así medidos han sido recogidos en la figura 1 anexa en función del gradiente de temperatura al cual las diferentes muestras se sometieron. Se pueden observar diferencias significativas en la opacidad en función de la naturaleza de la capa a base de óxido de titanio presente en el apilamiento, y en particular de la temperatura crítica de calentamiento por encima de la cual el acristalamiento provisto de su apilamiento tiene un valor L^* demasiado alto, es decir, típicamente mayor que 10: esta temperatura es de 610°C para el acristalamiento que comprende sólo la capa de TiO_x , 640°C para el acristalamiento que comprende la capa de $Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_x$ y 675°C para el acristalamiento que comprende la capa de $Ti_{0.9}Si_{0.1}O_x$.

Muy particularmente, los datos recogidos en la gráfica de la figura 1 demuestran que sólo el acristalamiento que comprende la capa de $Ti_{0.9}Si_{0.1}O_x$ en el apilamiento de control solar puede someterse a un tratamiento térmico de aproximadamente 650°C, en particular requerido en un procedimiento para depositar un esmalte negro en la superficie del acristalamiento. En conclusión, los acristalamientos de protección solar según la invención son muy ventajosos para equipar edificios, sin excluir aplicaciones en la industria del automóvil y de cualquier vehículo: acristalamientos laterales, posterior, techo practicable, que pueden, por otra parte, tener revestimientos esmaltados. Con un apilamiento de capas fijo, en particular según los valores de T_L y de transmisión de energía (FS) que se desean, de esta manera es posible, sin tener que modificarlo, fabricar acristalamientos de visión que no se pretende que experimenten tratamientos térmicos o que deben ser abombados/templados/recocidos, fabricar antepechos en buena armonía colorimétrica con los acristalamientos de visión, que pueden estar lacados o esmaltados: de esta forma, es posible estandarizar la fabricación de las capas de interferencia sobre sustratos de gran tamaño, lo que es una gran ventaja desde el punto de vista industrial.

REIVINDICACIONES

1. Acristalamiento de protección solar que comprende un sustrato, de preferencia un sustrato de vidrio, provisto de un apilamiento de capas delgadas que actúan sobre la radiación solar, en el que dicho apilamiento está constituido por la sucesión de las siguientes capas, a partir de la superficie del vidrio:

- 5 - una capa inferior o un conjunto de capas inferiores, estando tal o tales capas inferiores constituidas por materiales dieléctricos;
- una capa a base de óxido de titanio que comprende también silicio, estando comprendida la proporción atómica Si/Ti total en tal capa entre 0.01 y 0.25, y en la que Si y Ti representan al menos 90% de los átomos distintos al oxígeno, estando comprendido el espesor de tal capa entre 20 y 70 nm;
- 10 - una capa superior o un conjunto de capas superiores, estando constituidas tal o tales capas superiores por materiales dieléctricos.

2. Acristalamiento según la reivindicación 1, en el que los materiales dieléctricos que constituyen las capas superiores y las capas inferiores se eligen entre los óxidos de zinc, de silicio, de estaño, de titanio, de zinc y estaño, los nitruros de silicio y/o de aluminio, y los oxinitruros de silicio y/o de aluminio.

- 15 3. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el espesor óptico total de la o las capas inferiores está comprendido entre 30 y 90 nm.

4. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el espesor óptico total de la o las capas superiores está comprendido entre 7 y 30 nm.

- 20 5. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende, entre la superficie del vidrio y la capa de óxido de titanio, dos capas inferiores, de las cuales una capa a base de óxido de silicio y una capa a base de nitruro de silicio.

6. Acristalamiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende, entre la superficie del vidrio y la capa de óxido de titanio, una sola capa inferior a base de nitruro de silicio.

- 25 7. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende, en la parte superior de la capa de óxido de titanio, la sucesión de una capa superior a base de óxido de silicio y de una capa superior a base de óxido de titanio.

8. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción Si/Ti es homogénea en todo el espesor de la capa a base de óxido de titanio.

- 30 9. Acristalamiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la capa a base de óxido de titanio comprende una sucesión de estratos en los cuales la proporción Si/Ti varía entre 0 y 0.20.

10. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción atómica Si/Ti total en la capa está comprendida entre 0.05 y 0.20, de preferencia está comprendida entre 0.05 y 0.15.

- 35 11. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la transmisión luminosa T_L está comprendida entre 50% y 80% y de preferencia comprendida entre 60% y 70%, y que tiene un factor solar FS cercano al valor de T_L .

12. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se ha sometido a un tratamiento térmico del tipo abombado, templado y/o recocido.

- 40 13. Acristalamiento de antepecho según una de las reivindicaciones anteriores, al menos parcialmente, y de preferencia totalmente, opacificado con un revestimiento adicional, siendo dicho revestimiento en forma de un esmalte o de una laca.

14. Acristalamiento de antepecho según la reivindicación anterior, en el que el revestimiento adicional en forma de esmalte o de laca se deposita en la parte superior del apilamiento de capas.

15. Acristalamiento múltiple, en particular acristalamiento doble, que incorpora un acristalamiento o un panel según una de las reivindicaciones anteriores.

45

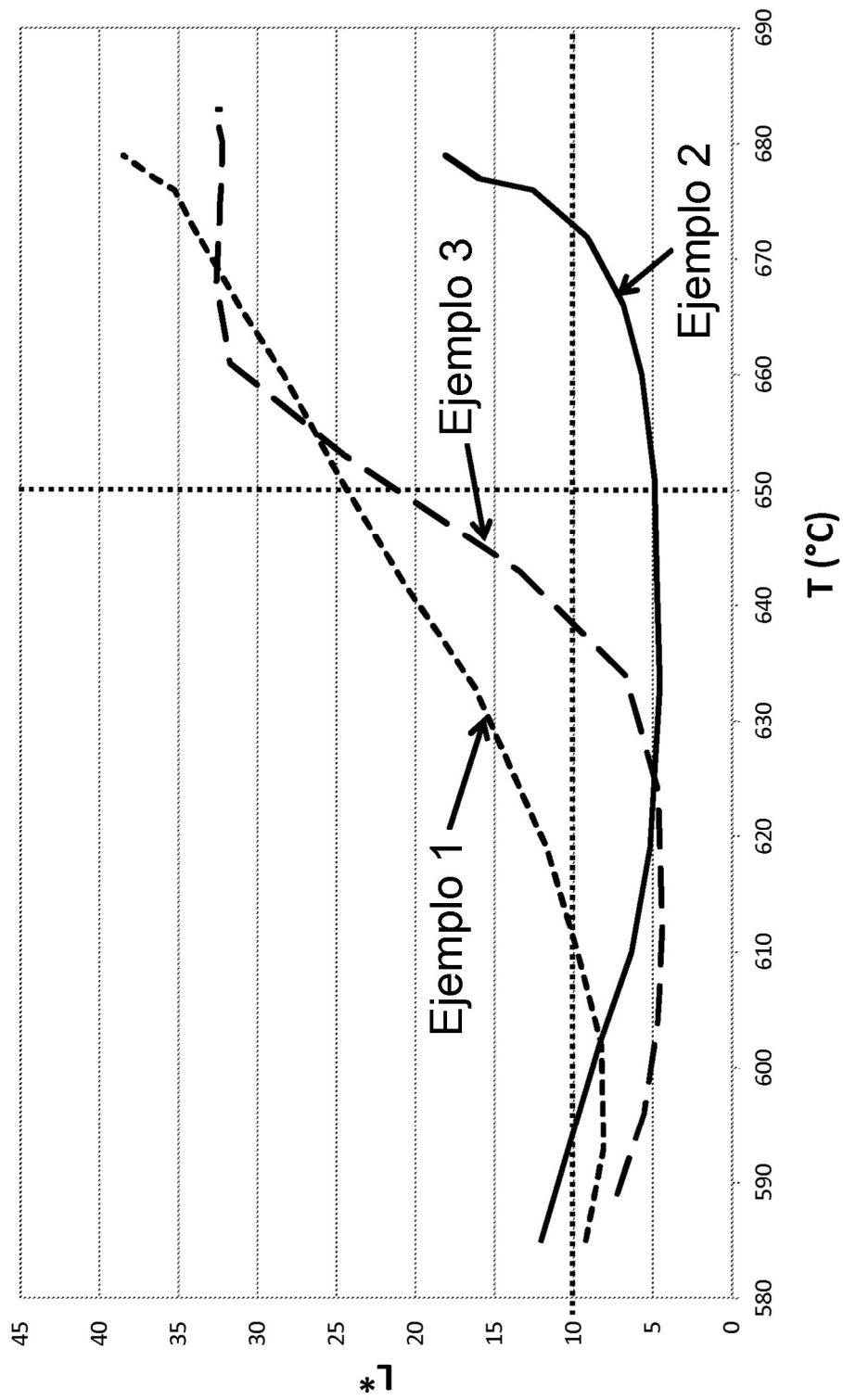


FIGURA 1