



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 720 602

51 Int. Cl.:

C03C 17/36 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 10.05.2006 PCT/EP2006/062204

(87) Fecha y número de publicación internacional: 23.11.2006 WO06122900

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 10.05.2006 E 06763114 (3)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 12.12.2018 EP 1888476

(54) Título: Apilamiento para protección solar

(30) Prioridad:

11.05.2005 EP 05103917

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 23.07.2019

(73) Titular/es:

AGC GLASS EUROPE (100.0%) Avenue Jean Monnet 4 1348 Louvain-la-Neuve, BE

(72) Inventor/es:

ROQUINY, PHILIPPE y HECQ, ANDRÉ

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

DESCRIPCIÓN

Apilamiento para protección solar

10

30

35

40

45

50

55

5 La presente invención se refiere a una hoja de cristal que lleva un apilamiento para protección solar multicapa, así como a un acristalamiento múltiple que incorpora tal hoja de cristal.

Los apilamientos para protección solar a los que se refiere la presente invención comprenden al menos una capa funcional a base de un material que refleja la radiación infrarroja y al menos dos revestimientos dieléctricos de los cuales uno es el primer revestimiento dieléctrico depositado directamente sobre la hoja de materia vítrea y la otra es externa con respecto a la o a las capas funcionales, envolviéndose cada capa funcional con revestimientos dieléctricos. Estas diferentes capas se depositan, por ejemplo, por pulverización catódica bajo presión reducida asistida por campo magnético, en un dispositivo bien conocido de tipo magnetrón.

Estos apilamientos para protección solar se utilizan en la realización de acristalamientos de protección solar a fin de reducir el riesgo de sobrecalentamiento excesivo, por ejemplo de un espacio cerrado que tiene grandes superficies acristaladas, debido a la exposición al sol y reducir así el esfuerzo de climatización a consentir en verano. En este caso, el acristalamiento debe dejar pasar lo menos posible de radiación solar energética total, es decir que debe presentar un factor solar (FS o g) lo más bajo posible. Sin embargo, se desea fuertemente que garantice un cierto nivel de transmisión luminosa (TL) a fin de procurar un nivel de iluminación suficiente al interior del edificio. Estas exigencias, un poco conflictuales, traducen la voluntad de obtener un acristalamiento que presenta una selectividad (S) elevada, definida por la relación de la transmisión luminosa al factor solar. Estos apilamientos para protección solar presentan también una baja emisividad que permite reducir el desperdicio de calor por radiación infrarroja de gran longitud de onda. Mejoran así el aislamiento térmico de las grandes superficies acristaladas y reducen los desperdicios de energía y los costes de calefacción en periodo de frío.

La transmisión luminosa (TL) es el porcentaje de flujo luminoso incidente, del Iluminante D65, transmitido por el acristalamiento. El factor solar (FE o g) es el porcentaje de la radiación energética incidente que es por un lado directamente transmitida por el acristalamiento y por otro lado absorbido por este y después irradiado en la dirección opuesta a la fuente de energía con respecto al acristalamiento.

Estos acristalamiento para protección solar se ensamblan en general en acristalamientos dobles en los que la hoja de cristal que lleva el apilamiento está asociada a otra hoja de cristal desprovista o no de revestimiento, encontrándose el apilamiento multicapa en el interior del espacio entre las dos hojas de cristal.

En algunos casos, se tiene frecuentemente que efectuar una operación de refuerzo mecánico del acristalamiento, tal como un temple térmico de la o de las hojas de cristal, para mejorar su resistencia a las tensiones mecánicas. En los procesos de fabricación y de puesta en forma de los acristalamientos, existen ciertas ventajas a efectuar en estas operaciones de temple sobre el sustrato ya revestido en lugar de recubrir un sustrato ya tratado. Estas operaciones se realizan a una temperatura relativamente elevada, temperatura a la cual la capa que refleja el infrarrojo, por ejemplo a base de plata, tiende a deteriorarse y perder sus propiedades ópticas y sus propiedades frente a la radiación infrarroja. En el caso en el que la hoja de vidrio revestida debe sufrir un tratamiento térmico, se necesita por lo tanto tomar unas precauciones muy particulares para realizar una estructura de apilamiento que sea apta para sufrir un tratamiento térmico de temple o de curvado, frecuentemente referenciado a continuación por la expresión "templable" sin perder sus propiedades ópticas y/o energéticas que son su razón de ser.

Es también deseable que los acristalamientos respondan a ciertos criterios estéticos en término de reflexión luminosa (RL), es decir el porcentaje del flujo luminoso incidente – del lluminante D65 – reflejado por el acristalamiento de baja reflexión luminosa. La combinación de una alta selectividad con una baja reflexión luminosa conduce a veces a la obtención de colores púrpuras en reflexión que son muy poco estéticos.

Para reducir la cantidad de calor que penetra en el local a través del acristalamiento, se impide a la radiación calorífica infrarroja invisible atravesar el acristalamiento reflejándole. Es la función de la o de las capas funcionales a base de un material que refleja la radiación infrarroja. Es un elemento esencial en el apilamiento para protección solar. Sin embargo, una parte importante de la radiación calorífica se transmite también por la radiación visible. Para reducir la transmisión de esta parte de la radiación calorífica e ir más allá de la eliminación de la aportación de energía por la radiación infrarroja, se está obligado a disminuir el nivel de la transmisión luminosa.

La solución propuesta por la solicitud de patente WO 02/48065A1 consiste en insertar una capa absorbente, por ejemplo TiN, en el apilamiento y encerrar esta capa entre dos capas de material dieléctrico transparente. Así, explica este documento, la capa absorbente no está ni en contacto con el cristal, lo que limita los problemas de difusión del oxígeno y de alcalinidad que proviene del cristal, especialmente bajo el efecto del calor cuando el cristal debe ser tratado térmicamente, ni en contacto directo con la plata, lo que limita los problemas de deterioro de la capa de plata inducida por la oxidación de la capa absorbente a su contacto, especialmente bajo el efecto del calor.

Uno de los problemas se deduce directamente de lo que se acaba de decir, y es que la capa absorbente se oxida en algunas condiciones, especialmente durante el tratamiento térmico, y se vuelve más transparente, perdiendo así una parte de su razón de ser en el apilamiento. Además, el nivel de oxidación de la capa absorbente dependerá de las condiciones del tratamiento térmico, lo que quiere decir que será difícil fijar las propiedades del apilamiento después del temple. Para atenuar este efecto, el documento citado anteriormente propone encerrar la capa absorbente entre dos capas de nitruro de silicio o de nitruro de aluminio.

Aparte de que el resultado no es totalmente satisfactorio, la solución propuesta por este documento tiene la desventaja de complicar aún un poco más las estructuras de apilamiento que son ya complejas por naturaleza. Esta solución puede necesitar especialmente la utilización de una zona de depósito específico, con atmósfera adaptada, en medio de un dieléctrico dado para depositar la capa absorbente. Otro inconveniente de la solución propuesta por este documento WO'065 es la dificultad de neutralizar el color aportado por la capa absorbente introducida al medio dieléctrico.

10

20

25

30

35

65

La invención se refiere a una hoja de cristal que lleva un apilamiento para protección solar multicapa según la reivindicación 1.

Por "materia absorbente" se entiende una materia que absorbe una parte de la radiación visible, y cuyo índice de absorción espectral $k(\lambda)$ es superior a 1,9 de promedio, calculándose esta media a partir de tres puntos del espectro visible situados a 380, 580 y 780 nm. Unos valores de índice de absorción espectral se dan en "Handbook of Chemistry and Physics", 70^a edición, CRC Press, 1989-1990, E389-E404.

La materia absorbente utilizada en la invención está esencialmente en forma metálica. Puede también eventualmente doparse por diferentes razones, especialmente por facilidades de depósito en un dispositivo magnetrón o facilidades de mecanizado de las dianas, por un elemento no recogido en la lista tales como, por ejemplo, el aluminio y el boro.

Se sabe que el silicio, propiamente dicho, debe clasificarse como semi-metal, pero como el silicio se comporta en diferentes aspectos como algunos metales, por razones de facilidad se ha incluido en la presente invención bajo el vocablo "materia absorbente esencialmente metálica".

La expresión "proximidad inmediata" significa que la materia absorbente pertenece a una capa dispuesta en contacto directo con la capa funcional o eventualmente separada de esta por una muy delgada capa de metal sacrificial ávido de oxígeno o de sub-óxido metálico. Dado que la materia absorbente se encuentra en la proximidad inmediata de la capa funcional o incluida en esta capa funcional, puede así tener un efecto favorable sobre la reflexión de la radiación infrarroja y beneficia además de las mediciones de protección contra la oxidación destinadas al material que refleja la radiación infrarroja.

- La invención se refiere específicamente a los apilamientos que, cuando se depositan sobre una hoja de cristal float sódico-cálcico claro ordinario de 6 mm de grosor, presenta un factor solar FS inferior al 45%, en particular del 20 al 45% y una transmisión luminosa TL inferior al 70%, en particular del 30 al 70%. Preferentemente, presentan, en estas condiciones, un factor solar FS comprendido entre el 25 y el 40%, y una transmisión luminosa TL comprendida entre el 35 y el 68%.
- 45 Se ha encontrado que realizando un apilamiento según la invención se podía, de manera sorprendente, fijar fácilmente el nivel de absorción del apilamiento y que este nivel es válidamente conservado incluso en condiciones particularmente difíciles, tal como un tratamiento térmico del apilamiento por ejemplo, y esto obteniendo al mismo tiempo el aspecto óptico y estético deseado, por ejemplo un aspecto neutro en reflexión.
- Las materias absorbentes seleccionadas juegan un papel primordial en la obtención de este resultado. Algunas al menos de estas materias, en particular el paladio y el platino, eran ya conocidas, especialmente por el documento EP543077A1, por su efecto de mejora de la resistencia del apilamiento a la humedad y a los ataques químicos, o bien en aleación con la capa que reflecta el infrarrojo, particularmente la plata, o bien en capa distinta sobre la plata, bien en aleación con la capa de metal sacrificial depositada sobre la plata. Sin embargo, se trataba de obtener un apilamiento que tenga una transmisión luminosa la más elevada posible. La utilización de estas materias para ajustar el nivel de absorción térmica en la radiación visible es totalmente nueva y diferente de la enseñanza establecida hasta ahora. Además, son unas materias relativamente onerosas que es sorprendente utilizar como materia absorbente en una producción en serie. Se ha descubierto que, de manera sorprendente, la invención aporta unas ventajas realmente significativas en materia de factor solar, inferior al 45% en acristalamiento simple, y de selectividad elevada. Además, las materias absorbentes seleccionadas pueden participar de manera marginal a la reflexión de la radiación infrarroja.

Los revestimientos dieléctricos son bien conocidos en el campo de las capas depositadas por pulverización catódica. Las materias adecuadas son numerosas y no es útil realizar aquí una lista. Son en general unos óxidos, oxi-nitruros o nitruros metálicos. Entre los más corrientes, se pueden citar a título de ejemplo TiO₂, SnO₂, ZnO, Si₃N₄, AlN, Al₂O₃,

ZrO₂, Nb₂O₅ y Bi₂O₃. En lo que se refiere al revestimiento externo, SnO₂ es una materia dieléctrica que conviene particularmente bien cuando el apilamiento no debe sufrir un tratamiento térmico a alta temperatura.

El revestimiento dieléctrico externo del apilamiento incluye al menos una capa a base de un óxido mixto zinc-estaño que contiene al menos el 20% de estaño y puede incluir una capa barrera a la difusión del oxígeno de más de 5 nm de grosor seleccionada entre los materiales siguientes: AlN, AlNxOy, Si₃N₄, SiOxNy, SiO₂, ZrN, SiC, SiOxCy, TaC, TiN, TiNxOy,TiC, CrC, DLC y sus aleaciones, y nitruros u oxi-nitruros de aleaciones tales como SiAlOxNy o SiTixNy. El dieléctrico externa así definido favorece la estabilidad de la materia absorbente, especialmente cuando el apilamiento está sometido a diferentes agresiones químicas y térmicas externas y especialmente durante un tratamiento térmico a alta temperatura de tipo curvado y/o temple.

La sigla "DLC" es la abreviatura de la expresión inglesa bien conocida "Diamond Like Carbon" que se refiere a una capa a base de carbono que presenta unas uniones tetraédricas similares al diamante.

Según la invención, la materia absorbente pertenece preferentemente al menos parcialmente a una capa distinta de la capa funcional depositada debajo o sobre ella y en contacto directo con esta. Con esta disposición, el riesgo de debilitamiento de las propiedades de reflexión de la radiación infrarroja de la capa funcional se reduce, especialmente en el caso de una fuerte proporción de materia absorbente.

10

30

35

40

45

50

55

60

65

Según una primera forma preferida de realización de la invención, la materia absorbente se mezcla preferentemente, como dopante o como aleación, a una capa de metal sacrificial destinada a proteger la capa funcional de las agresiones químicas y en particular de la oxidación, por ejemplo una capa de titanio que contiene aproximadamente el 5% atómico de paladio. De nuevo, esta capa puede obtenerse a partir de un cátodo de una aleación del metal sacrificial con la materia absorbente, o bien por copulverización a partir de dos cátodos distintos. La capa de metal sacrificial contiene preferentemente del 5 al 20% de materia absorbente.

Según una segunda forma preferida de realización de la invención, la materia absorbente constituye, preferentemente, la mayor parte de la capa distinta depositada debajo o sobre, y en contacto directo con la capa funcional. La capa funcional puede así depositarse directamente sobre la capa absorbente o la capa absorbente puede depositarse directamente sobre la capa funcional. Se ha encontrado que esta disposición era beneficiosa tanto desde el punto de vista de las propiedades conferidas al apilamiento como de la facilidad de realización industrial. En efecto, la materia absorbente depositada en forma metálica se integra fácilmente en la zona de depósito de tipo esencialmente metálico de la capa funcional sin complicación del procedimiento de depósito. Por otro lado, es fácil encontrar en las materias absorbentes citadas en el ámbito de la invención las materias compatibles con el material que reflecta la radiación infrarroja utilizado, a base de plata.

Se ha encontrado por ejemplo que la aleación CoCr, en forma de una capa absorbente distinta depositada sobre la capa funcional, permite obtener fácilmente un apilamiento para protección solar no templable de bajo factor solar que tiene un aspecto estético general, especialmente un aspecto gris-azulado en transmisión y en reflexión, particularmente agradable y que corresponde a la demanda del mercado.

Preferentemente, según la segunda forma preferida de la invención, la materia absorbente se selecciona entre Pd, Pt, Au, Ir, Rh, Ru, Os, Co, La, Pr, Nd y sus aleaciones, y el revestimiento dieléctrico externo del apilamiento incluye al menos una capa a base de un óxido mixto zinc-estaño que contiene al menos el 20% de estaño y/o una capa barrera a la difusión del oxígeno de más de 5 nm de grosor seleccionada entre los materiales siguientes: AlN, AlNxOy, Si₃N₄, SiOxNy, SiO₂, ZrN, SiC, SiOxCy, TaC, TiN, TiNxOy,TiC, CrC, DLC y sus aleaciones, y unos nitruros u oxi-nitruros de aleaciones tales como SiAlOxNy o SiTixNy. La combinación de estas materias absorbentes con un revestimiento dieléctrico externo así definida facilita la fijación del nivel de absorción deseado del apilamiento antisolar después del tratamiento térmico a alta temperatura.

Preferentemente, esta capa distinta de materia absorbente tiene un grosor físico comprendido entre 0,3 y 10 nm, ventajosamente comprendido entre 0,4 y 5 nm, e idealmente comprendido entre 0,8 y 3 nm. Estas gamas de grosores permiten obtener unos acristalamientos para protección solar de bajo factor solar y de alta selectividad con un aspecto estético que corresponde a la demanda del mercado.

Ventajosamente, la materia absorbente se selecciona entre al menos uno de los elementos siguientes: Pt, Pd, Co, Ir, Ru, Rh, Os, CoCr y sus aleaciones. Estas materias absorbentes permiten realizar un apilamiento para protección solar eficaz y de aspecto estético que corresponde a la demanda, particularmente cuando están dispuestos en capas distintas de la capa funcional. CoCr es más particularmente destinado a un apilamiento que no debe sufrir tratamiento térmico a alta temperatura.

Preferentemente, según cualquier forma de realización de la invención, la materia absorbente es el paladio. Esta asociación con una capa funcional a base de plata, en el ámbito de la invención, permite obtener un apilamiento para protección solar selectivo que tiene una buena resistencia a la corrosión y que conserva fácilmente sus propiedades absorbentes.

Preferentemente, del 4 al 35%, ventajosamente del 8 al 22%, de la absorción luminosa del apilamiento sin imputables a la materia absorbente. Se obtiene así un factor solar adecuado para un producto que corresponde a la demanda del mercado.

- Preferentemente, el primer revestimiento dieléctrico y el revestimiento dieléctrico externo comprenden al menos una capa a base de un óxido mixto zinc-estaño que contiene al menos el 20% de estaño. Se ha constatado que esta estructura refuerza la resistencia del apilamiento al tratamiento térmico.
- Ventajosamente, el apilamiento comprende en el orden al menos la sucesión siguiente de capas a partir de la hoja de materia vítrea:
 - a) un primer revestimiento dieléctrico,
 - b) una capa funcional a base de plata,
 - c) una capa absorbente,

15

20

25

35

40

45

- d) de manera opcional, una o dos capas de metal sacrificial, eventualmente sub-oxidado, seleccionado entre uno o varios de los materiales siguientes: Ti, Ni, Cr, Nb, Zn, Zr, Al, Ta y sus aleaciones,
- e) un revestimiento dieléctrico externo.

Se ha constatado que esta sucesión específica de capas favorece la conservación de las propiedades de absorción del apilamiento, especialmente durante un tratamiento térmico.

La capa opcional de metal sacrificial puede estar formada de una doble capa tal como, por ejemplo NiCr/Ti. Tal doble capa es objeto de la solicitud de patente WO 03/106363 A2, depositada a nombre de la solicitante y publicada el 24 de diciembre de 2003, cuyo contenido se incorpora aquí como referencia.

Para obtener un apilamiento para protección solar selectivo de alto rendimiento, comprende ventajosamente al menos dos capas funcionales separadas por al menos un revestimiento dieléctrico intermedio.

Preferentemente, la materia absorbente está dispuesta en la proximidad inmediata de, o incluida en, la capa funcional más alejada de la hoja de materia vítrea, y el color no se modifica significativamente cuando una materia absorbente se sustituye por otra materia absorbente que aporta el mismo nivel de absorción. La disposición específica de la capa absorbente, en particular cuando está situada por encima de la segunda capa funcional o incluida en la capa funcional, combinada con una estructura apropiada de dieléctrico, permite obtener un apilamiento podo dependiente del elemento que constituye la materia absorbente. Se puede por lo tanto optar más fácilmente para una materia más fácil de depositar por pulverización catódica o por una materia menos onerosa, sin que un observador experto pueda razonablemente detectar un cambio de color mediante una observación visual y sin que el factor solar se modifique en más del uno por ciento. Por ejemplo, en este caso, cuando el apilamiento no debe sufrir tratamiento térmico, el paladio puede sustituirse por titanio o por NiCr sin cambio significativo del color del apilamiento. Sin embargo, es necesario, por supuesto, adaptar el grosor de la capa absorbente, o el porcentaje de materia absorbente en la aleación del a materia absorbente con la capa funcional o la capa sacrificial, según la naturaleza de la materia absorbente para obtener el mismo nivel de absorción. La sustitución de una materia absorbente por otra materia absorbente, por ejemplo por razones de modificación de los costes o de las restricciones de producción u otras, se facilita ya que basta con adaptar el grosor a nivel de absorción y se encuentra directamente el color correcto del apilamiento.

- Preferentemente, el apilamiento comprende en el orden al menos la sucesión siguiente de capas a partir de la hoja de materia vítrea:
 - a) un primer revestimiento dieléctrico.
- b) una primera capa funcional a base de plata,
 - c) una o dos capas de metal sacrificial, eventualmente sub-oxidado, seleccionado entre uno o varios de los materiales siguientes: Ti, Ni, Cr, Nb, Zn, Zr, Al, Ta y sus aleaciones,
- d) un revestimiento dieléctrico intermedio,
 - e) una segunda capa funcional a base de plata,
 - f) una capa absorbente,

- g) de manera opcional, una o dos capas de metal sacrificial, eventualmente sub-oxidado, seleccionado entre uno o varios de los materiales siguientes: Ti, Ni, Cr, Nb, Zn, Zr, Al, Ta y sus aleaciones.
- h) un revestimiento dieléctrico externo.

5

10

- Utilizando por ejemplo una capa absorbente de paladio, unas capas de metal sacrificial de NiCr sub-oxidado en forma NiCrOx y un revestimiento dieléctrico externo de So₃N₄, se puede formar fácilmente un apilamiento cuyas propiedades ópticas no se alteran por una operación de tratamiento térmico a alta temperatura de tipo temple y/o curvado, es decir que la hoja de cristal revestida y después templada puede ser yuxtapuesta al lado de una hoja de cristal que lleva el mismo apilamiento pero que no ha sufrido el tratamiento térmico ya que posee el mismo aspecto estético. La absorción conferida al apilamiento por el paladio no se altera por el tratamiento térmico.
- Ventajosamente, cuando la plata se utiliza como material que reflecta el infrarrojo, una capa a base de óxido o de subóxido de zinc, eventualmente dopado con aluminio por ejemplo, está dispuesta debajo de cada capa de plata y en contacto directo con ella. Esta asociación es particularmente beneficiosa en lo que se refiere a la resistencia a la corrosión de la plata.

Preferentemente, el apilamiento comprende, en el orden, al menos la sucesión siguiente de capas a partir de la hoja de material vítreo:

20

- a) un primer revestimiento dieléctrico que contiene al menos una capa a base de un óxido mixto zinc-estaño,
- b) una primera capa funcional a base de plata,
- c) una o dos capas de metal sacrificial, eventualmente sub-oxidado, seleccionado entre uno o varios de los materiales siguientes: Ti, Ni, Cr, Nb, Zn, Zr, Al, Ta y sus aleaciones,
 - d) un revestimiento dieléctrico intermedio,
- e) una segunda capa funcional a base de plata,
 - f) una capa absorbente a base de paladio,
- g) de manera opcional, una o dos capas de metal sacrificial, eventualmente sub-oxidado, seleccionado entre uno o varios de los materiales siguientes: Ti, Ni, Cr, Nb, Zn, Zr, Al, Ta y sus aleaciones,
 - h) revestimiento dieléctrico externo que contiene al menos una capa a base de un óxido mixto zinc-estaño.
- Y ventajosamente, todos los revestimientos dieléctricos comprenden una capa a base de un óxido mixto zinc-estaño con aproximadamente un 50% de estaño y de zinc, y una capa a base de un óxido mixto zinc-estaño que no tiene más de aproximadamente un 10% de estaño y al menos aproximadamente un 90% de zinc, depositándose esta última capa cada vez más cerca de la capa funcional que sigue a la capa de óxido mixto con aproximadamente un 50% de estaño. Se ha descubierto que esta disposición permite obtener un apilamiento para protección solar de bajo factor solar y alta selectividad que presenta una excelente resistencia a la corrosión y que soporta fácilmente un tratamiento térmico a alta temperatura sin pérdida de sus propiedades absorbentes ni pérdidas de las propiedades de reflexión en el infrarrojo. Esta estructura permite también obtener fácilmente un apilamiento de color neutro en reflexión.
- El apilamiento se termina ventajosamente por una capa de protección que comprende una delgada película terminal de SiO₂ o de SiC de 1,5 a 10 nm de grosor. En el caso de un apilamiento apto para sufrir un tratamiento térmico a alta temperatura, la capa de protección se compone ventajosamente de una delgada película de TiN, que se oxida durante el tratamiento térmico para formar TiO₂, seguida de una película terminal de SiO₂ o de SiC.
- Preferentemente, el apilamiento se termina por una delgada capa de protección a base de carbono de 1,5 a 10 nm de grosor. Esta capa de protección, depositada por pulverización catódica a partir de una diana de carbono en atmósfera neutra, es muy útil para proteger el apilamiento durante las manutenciones, el transporte y el almacenamiento antes del tratamiento térmico. En lo que se refiere a la utilización de carbono, esta capa de protección se quema durante el tratamiento térmico a alta temperatura y desaparece completamente del producto terminado.

60

- La invención se extiende a una hoja de cristal, que lleva un apilamiento tal como se ha definido anteriormente.
- Preferentemente, esta hoja de cristal presenta un color examinado en reflexión del lado del cristal por L* comprendido entre 30 y 55, ventajosamente entre 40 y 50, a* comprendido entre -4 y +3, ventajosamente entre -2,5 y +1,5, y b* comprendido entre -4 y -16, ventajosamente entre -6 y -13.

Preferentemente, esta hoja de cristal ha sufrido un tratamiento térmico de temple y/o de curvado después del depósito del apilamiento multicapa.

Preferentemente, del 4 al 35%, preferentemente del 8 al 22% de la absorción luminosa del apilamiento después del tratamiento térmico son imputables a la materia absorbente. La invención permite especialmente obtener, después del tratamiento térmico, un acristalado que tiene un nivel de absorción relativamente elevado con un aspecto estéticamente agradable.

La invención se extiende también a un conjunto formado de un primer grupo que comprende al menos una hoja de cristal según la invención que ha sufrido un tratamiento térmico a alta temperatura y de un segundo grupo que comprende al menos una hoja de vidrio según la invención que no ha sufrido un tratamiento térmico, caracterizado por que los dos grupos tienen un aspecto visual similar en reflexión del lado del cristal, de manera que pueden yuxtaponerse sin diferencia visual significativa.

La invención se extiende también a un acristalamiento múltiple, especialmente un acristalamiento doble, que comprende una hoja de cristal que lleva un apilamiento tal como se ha definido anteriormente, que ha sufrido o no un tratamiento térmico de temple y/o de curvado después del depósito del apilamiento multicapa.

Preferentemente, el acristalamiento múltiple según la invención presenta un factor solar Fs comprendido entre el 15 y el 40%, una transmisión luminosa de al menos el 30% y un color relativamente neutro en transmisión y neutro a ligeramente azulado en reflexión del lado de la hoja de cristal que lleva el apilamiento. Preferentemente, el acristalamiento múltiple según la invención presenta un factor solar Fs comprendido entre el 20 y el 35%, ventajosamente entre el 25 y el 35%, con una transmisión luminosa de al menos el 45%, ventajosamente de al menos el 50% e idealmente de al menos el 55%. Este acristalamiento múltiple presenta unas propiedades para protección solar particularmente beneficiosas con respecto a su transmisión luminosa relativamente elevada, teniendo al mismo tiempo un aspecto estético que le permite integrarse fácilmente en un conjunto estructural.

Preferentemente, el acristalamiento múltiple presenta un color en reflexión del lado de la hoja de cristal que lleva el apilamiento, apilamiento dispuesto hacia el espacio interior del acristalamiento múltiple, representada por L* comprendido entre 40 y 55, preferentemente entre 45 y 52, a* comprendido entre 1,5 y -6, preferentemente entre 0,5 y -4, y b* comprendido entre -3 y -15, preferentemente entre -5 y -12.

La invención se describirá ahora más en detalle, de manera no limitativa, con la ayuda de los ejemplos de realizaciones preferidas siguientes.

Ejemplos:

30

35

55

60

65

5

Ejemplo 1.

- 40 Se coloca una hoja de cristal float claro sodocálcica ordinaria de 2 m sobre 1 m y de 6 mm de grosor en un dispositivo de pulverización catódico asistido por un campo magnético, a presión reducida (aproximadamente 0,3 Pa) de tipo magnetrón. En esta hoja de vidrio, se coloca un apilamiento para protección solar multicapa que comprende, en secuencia:
- a) Un primer revestimiento dieléctrico formado de dos capas de óxidos depositados en una atmósfera reactiva constituida de una mezcla de argón y de oxígeno a partir de cátodos de aleaciones zinc-estaño de composiciones diferentes. El primer óxido mixto zinc-estaño, de aproximadamente 30 nm de grosor, está formado a partir de cátodos de una aleación zinc-estaño con el 52% en peso de zinc y el 48% en peso de estaño para formar la estructura espinela de estanato de zinc Zn₂SnO₄. El segundo óxido mixto zinc-estaño ZnSnO_x, de aproximadamente
 10 nm, se deposita a partir de dianas de una aleación zinc-estaño con el 90% en peso de zinc y el 10% en peso de estaño.
 - b) Una primera capa funcional que reflecta el infrarrojo formada de aproximadamente 11 nm de plata a partir de una diana de plata prácticamente pura en una atmósfera neutra de argón.

c) Una primera doble capa de metal sacrificial formada de una primera capa de NiCr de 1 nm de grosor depositado a partir de una diana de una aleación con el 80% de Ni y el 20% de Cr, y de una segunda capa de Ti de 2,5 nm de grosor depositada a partir de una diana de titanio. Estas capas son ambas depositadas en un flujo de argón ligeramente contaminado por el oxígeno de las cámaras próximas. Cabe señalar que la atmósfera oxidante del plasma durante el depósito de la capa siguiente, descrita a continuación, oxida totalmente la capa de titanio de tal manera que al final del proceso de depósito del segundo dieléctrico, el titanio está de manera sustancial totalmente oxidado para formar una capa compacta de TiO₂. En una variante, es también posible depositar la capa en forma de TiOx parcialmente oxidada. Esta capa puede también, por ejemplo, depositarse a partir de una diana cerámica de TiOx en una atmósfera de Ar que contiene una baja proporción de oxígeno destinada a mantener un nivel de oxidación suficiente de TiOx para que sea transparente. Puede también oxidarse por el plasma utilizado para el depósito de la capa siguiente.

- d) Un segundo revestimiento dieléctrico formado de dos capas de óxidos mixtos zinc-estaño depositadas en una atmósfera reactiva constituida de una mezcla de oxígeno y de argón a partir de cátodos de aleaciones zinc-estaño de composiciones diferentes. El primer óxido mixto zinc-estaño, de aproximadamente 77 nm de grosor, se deposita a partir de dianas metálicas de una aleación de ZnSn con el 52% de Zn y el 48% de Sn (en peso) para formar la estructura espinela de estanato de zinc Zn₂SnO₄. El segundo óxido mixto zinc-estaño ZnSnO_x, de aproximadamente 13 nm de grosor, se deposita a partir de dianas de una aleación de ZnSn a 90% de Zn y 10% de Sn (en peso).
- e) Una segunda capa funcional que reflecta el infrarrojo formada de aproximadamente 18 nm de plata a partir de una diana de plata prácticamente pura en una atmósfera neutra de argón.
 - f) Una capa de materia absorbente formada de aproximadamente 1 nm de paladio a partir de una diana de paladio en la misma atmósfera neutra de argón que la capa e).
- g) Una segunda doble capa de metal sacrificial formada de una primera capa de 1 nm de NiCr rematada por una segunda capa de 2,5 nm de Ti, de la misma manera que para la primera doble capa de metal sacrificial descrita anteriormente.
- h) Un tercer revestimiento dieléctrico, revestimiento dieléctrico externo, formado de dos capas de óxidos depositados en una atmósfera reactiva constituida de una mezcla de oxígeno y de argón a partir de cátodos de aleaciones zincestaño de composiciones diferentes. El primer óxido mixto zinc-estaño ZnSnO_x, de aproximadamente 7 nm de grosor, se deposita a partir de dianas metálicas de una aleación de ZnSn con el 90% de Zn y el 10% de Sn (en peso). El segundo óxido mixto zinc-estaño, de aproximadamente 17 nm de grosor, se deposita a partir de dianas de una aleación de ZnSn con el 52% de Zn y el 48% de Sn (en peso) para formar la estructura espinela de estanato de zinc Zn₂SnO₄.
 - i) El apilamiento se finaliza después por el depósito de una capa superior de protección de 5 nm de TiN depositada en una atmósfera de nitrógeno a partir de una diana de titanio.
- 30 Cabe señalar que todas las capas de ZnSnO_x se oxidan suficientemente para ser lo más transparente posible. Cabe señalar también que los grosores de Ti, TiOx y de TiN se dan en grosor de TiO₂ equivalente (es decir que proviene de la oxidación del Ti, TiOx o del TiN), que es su estado en el producto terminado después del tratamiento térmico, e incluso ya el estado en el acristalamiento intermedio apto para sufrir un tratamiento térmico en lo que se refiere a Ti.
- 35 Cuando la hoja de cristal recientemente revestida por el apilamiento para protección solar multicapa sale del dispositivo de depósito de capa, ésta presenta las propiedades siguientes:
 - TL= 51,1%; FS= 32,5% ϵ (emisividad)= 0,025; absorción = 34,5% de los cuales aproximadamente el 10% son imputables a la capa de materia absorbente en paladio;

el color en transmisión se expresa mediante los valores siguientes:

$$L^* = 71,5$$
; $a^* = -3,9$; $b^* = +3,5$

45 el color en reflexión del lado del cristal se expresa mediante los valores siguientes:

RL= 14,5%; L*= 45,5; a*= -10,0; b*= -15,8;
$$\lambda_d$$
= 478 nm; pureza = 30,7%.

En la presente invención, se utilizan las convenciones siguientes para los valores medidos o calculados. La transmisión luminosa (TL), la reflexión luminosa (RL), la absorción luminosa (AL) (porcentaje del flujo luminoso –del lluminante D65- absorbido por el acristalamiento) y el color de trasmisión (valores CIELAB 1976 L*a*b*) se miden con el lluminante D65/2°. En lo que se refiere al color en reflexión, los valores CIELAB 1976 (L*a*b*), así como la longitud de onda dominante (λ_d) y la pureza (p) se miden con el lluminante D65/10°. El factor solar (FS o g) se calcula según la norma EN410. El valor U (coeficiente k) y la emisividad (ε) se calcula según las normas EN673 y ISO 10292.

El acristalamiento revestido, con el apilamiento para protección solar multicapa formado sobre la hoja de cristal, sufre después una operación de temple térmico durante la cual se somete durante 6 minutos a una temperatura de 690°C después enfriado brutalmente por unos chorros de aire frío. Durante este tratamiento térmico, las delgadas películas de NiCr de las capas barreras se oxidan suficientemente para ser transparentes y constituir al mismo tiempo una pantalla eficaz y estable para proteger las capas de plata. La capa superior de protección en TiN se oxida para formar TiO₂.

Después de este tratamiento, el acristalamiento revestido y templado presenta las propiedades siguientes:

65

60

40

TL= 68,1% ϵ (emisividad)= 0,023; Rs= 1,6 Ω /cuadrado; Absorción= 21,2%, de los cuales aproximadamente el 10% son imputables a la capa de materia absorbente en paladio;

el color en transmisión se expresa mediante los valores siguientes:

$$L^*=86,1$$
; $a^*=-2,0$; $b^*=+1,2$; «haz» = 0,09%;

5

20

30

40

50

Y el color en reflexión del lado del cristal se expresa mediante los valores siguientes:

10 RL= 10,6%; L*=39,3; a*=-2,1; b*=-12,1; λ_D = 474 nm; p= 22,1%.

El valor de «neblina» se define como siendo la relación, multiplicada por 100 para obtenerlo en %, de la transmisión luminosa difusa sobre la transmisión luminosa total. Este valor se mide según la norma ASTM D1003.

15 Se puede constatar que el valor de la absorción que se debe a la capa absorbente no ha disminuido tras el tratamiento térmico a alta temperatura.

Este acristalamiento revestido se ensambla después en doble acristalamiento con otra hoja de cristal clara de 6 mm, disponiéndose el revestimiento en el lado del espacio interior del acristalamiento. El espacio entre las dos hojas es de 15 mm y el aire se sustituye por argón. Observando el doble acristalamiento del lado del cristal del acristalamiento revestido, colocándose el apilamiento en la posición 2, es decir que se observa primero el acristalamiento provisto del apilamiento observado del lado del cristal, después la hoja de cristal clara sin capa, se anotan las propiedades siguientes:

25 TL= 61,7%; RL= 14,4%; FS= 36,5%; S= 1,7 valor U= 1,05 W/(m^2 .K);

el color en transmisión se expresa mediante los valores siguientes:

$$L^*=82.8$$
; $a^*=-2.9$; $b^*=+1.4$

el color en reflexión se expresa mediante los valores siguientes:

$$L^* = 45.0$$
; $a^* = -2.5$; $b^* = -9.9$; $\lambda_D = 475$ nm; $p = 17.1\%$.

El examen visual en reflexión del acristalamiento doble muestra un color y un aspecto uniformes sobre toda la superficie. La invención permite obtener un acristalamiento doble de bajo factor solar, que conserva una transmisión luminosa suficiente, y con una muy buena calidad estética.

Ejemplo 2.

El ejemplo n°2 se realiza de manera idéntica al ejemplo 1, pero con una estructura de apilamiento diferente. En este ejemplo, se adopta la secuencia siguiente:

- a) Un primer revestimiento dieléctrico formado de dos capas de óxidos depositados en una atmósfera reactiva constituida de una mezcla de argón y de oxígeno a partir de cátodos de aleaciones zinc-estaño de composiciones diferentes. El primer óxido mixto zinc-estaño, de aproximadamente 24 nm de grosor, se forma a partir de cátodos de una aleación zinc-estaño con el 52% en peso de zinc y el 48% en peso de estaño para formar la estructura espinela de estanato de zinc Zn₂SnO₄. El segundo óxido mixto zinc-estaño ZnSnO_x, de aproximadamente 8 nm, se deposita a partir de dianas de una aleación zinc-estaño con el 90% en peso de zinc y el 10% en peso de estaño.
 - b) Una primera capa funcional que reflecta el infrarrojo formada de aproximadamente 9 nm de plata a partir de una diana de plata prácticamente pura en una atmósfera neutra de argón.
- c) Una primera capa de metal sacrificial formada por un grosor de 5 nm de Ti depositado a partir de una diana de titanio. Esta capa se deposita en un flujo de argón ligeramente contaminado por el oxígeno de las cámaras próximas. Cabe señalar que la atmósfera oxidante del plasma durante el depósito de la capa siguiente, descrita a continuación, oxida sólo parcialmente esta capa de titanio.
- d) Un segundo revestimiento dieléctrico formado de dos capas de óxidos mixtos zinc-estaño depositados en una atmósfera reactiva constituida de una mezcla de oxígeno y de argón a partir de cátodos de aleaciones zinc-estaño de composiciones diferentes. El primer óxido mixto zinc-estaño, de aproximadamente 65 nm de grosor, se deposita a partir de dianas metálicas de una aleación de ZnSn con el 52% de Zn y el 48% de Sn (en peso) para formar la estructura espinela de estanato de zinc Zn₂SnO₄. El segundo óxido mixto zinc-estaño ZnSnO_x, de aproximadamente 10 nm de grosor, se deposita a partir de dianas de una aleación de ZnSn con el 90% de Zn y el 10% de Sn (en peso).

- e) Una segunda capa funcional que reflecta el infrarrojo formada de aproximadamente 15 nm de plata a partir de una diana de plata prácticamente pura en una atmósfera neutra de argón.
- f) Una capa de materia absorbente formada de aproximadamente 1,8 nm de paladio a partir de una diana de paladio en la misma atmósfera neutra de argón que la capa e).
 - g) Una segunda capa de metal sacrificial formada de 2,5 nm de Ti de la misma manera que la primera capa de metal sacrificial descrita anteriormente, y que se oxidará por la atmósfera del plasma de depósito del revestimiento dieléctrico siguiente.
 - h) Un tercer revestimiento dieléctrico, revestimiento dieléctrico externo, formado de dos capas de óxidos depositados en una atmósfera reactiva constituida de una mezcla de oxígeno y de argón a partir de cátodos de aleaciones zincestaño de composiciones diferentes. El primer óxido mixto zinc-estaño ZnSnO_x, de aproximadamente 7 nm de grosor, se deposita a partir de dianas metálicas de una aleación de ZnSn con el 90% de Zn y el 10% de Sn (en peso). El segundo óxido mixto zinc-estaño, de aproximadamente 15 nm de grosor, se deposita a partir de dianas de una aleación de ZnSn con el 52% de Zn y el 48% de Sn (en peso) para formar la estructura espinela de estanato de zinc Zn₂SnO₄.
- i) El apilamiento se finaliza después con el depósito de una capa superior de protección de 5 nm de Ti depositado en una atmósfera neutra de argón a partir de una diana de titanio.

Cabe señalar que los grosores de Ti se dan en grosor de TiO_2 equivalente (es decir que proviene de la oxidación del Ti), que es su estado en el producto terminado después del tratamiento térmico. Además, para la capa g), el Ti está ya en su estado oxidado en el acristalamiento intermedio apto para sufrir un tratamiento térmico.

- Cuando la hoja de cristal recientemente revestida por el apilamiento para protección solar multicapa sale del dispositivo de depósito de capa, ésta presenta las propiedades siguientes:
- TL= 19,7%; FS= 26,4%; ϵ (emisividad)= 0,030; absorción = 67,4% de los cuales aproximadamente el 20% son imputables a la capa de materia absorbente en paladio;

el color en transmisión se expresa mediante los valores siguientes:

$$L^* = 51,4$$
; $a^* = -6,1$; $b^* = -6,8$

10

15

25

35

60

el color en reflexión del lado del cristal se expresa mediante los valores siguientes:

RL= 12,9%; L*= 42,7; a*= -5,8; b*= -31,9;
$$\lambda_d$$
= 480 nm; pureza= 49,9%.

El acristalamiento revestido, con el apilamiento para protección solar multicapa formado sobre la hoja de cristal, sufre después una operación de temple térmico durante la cual se somete durante 6 minutos a una temperatura de 690°C después enfriado brutalmente por unos chorros de aire frío. Durante este tratamiento térmico, el titanio que está todavía en forma metálica, especialmente dentro de la primera capa de metal sacrificial c), se oxida suficientemente para ser transparente y constituir al mismo tiempo una pantalla eficaz y estable para proteger la capa de plata subyacente. La capa superior de protección en Ti se oxida también para formar una capa superior de protección transparente en TiO₂.

Después de este tratamiento, el acristalamiento revestido y templado presenta las propiedades siguientes:

TL= 59,1% ε (emisividad)= 0,026;Rs= 1,8 Ω/cuadrado; Absorción= 31,0% de los cuales aproximadamente el 20% son imputables a la capa de materia absorbente de paladio;

el color en transmisión se expresa mediante los valores siguientes:

y el color en reflexión del lado del cristal se expresa mediante los valores siguientes:

RL=9,9%; L*=37,6; a*=-0,1; b*=-5,6;
$$\lambda_D$$
=477nm; p= 9,6%.

Se puede constatar que el valor de la absorción debido a la capa absorbente no ha disminuido tras el tratamiento térmico a alta temperatura.

Este acristalamiento revestido se ensambla después en doble acristalamiento con otra hoja de cristal clara de 6 mm, disponiéndose el revestimiento en el lado del espacio interno del doble acristalamiento. El espacio entre las dos hojas es de 15 mm y el aire está sustituido por argón. Observando el doble acristalamiento del lado del cristal del

acristalamiento revestido, estando el apilamiento colocado en position 2, es decir que se observa primero el acristalamiento provisto del apilamiento observado del lado del cristal, después la hoja de cristal clara sin capa, se anotan las propiedades siguientes:

5 TL= 53,0%; RL= 12,7%; FS= 29,9%; S= 1,78 valor U= 1,1 W/(m².K);

el color en transmisión se expresa mediante los valores siguientes:

$$L^*=77.9$$
; $a^*=-4.1$; $b^*=-4.0$

el color en reflexión se expresa mediante los valores siguientes:

$$L^*= 42.3$$
; $a^*= -0.9$; $b^*= -6.1$; $\lambda_D= 480$ nm; $p= 15.6\%$.

15 El examen visual en reflexión del acristalamiento doble muestra un color y un aspecto uniformes sobre toda la superficie. La invención permite obtener un acristalamiento doble de muy bajo factor solar, que conserva una transmisión luminosa suficiente, y con una muy buena calidad estética.

Ejemplos 3 a 15.

10

20

Los ejemplos 3 a 15 siguientes se realizan, salvo que se indique lo contrario, de manera similar al ejemplo 1 anterior, pero con unas estructuras diferentes.

Los ejemplos 11 y 15 son conformes a la invención, mientras que los ejemplos 3 a 10 y 12 a 14 son unos ejemplos comparativos, fuera de la invención.

Las estructuras de los apilamientos correspondientes se dan en la tabla 1 a continuación con el significado siguiente de las siglas utilizadas:

- * D1= primer revestimiento dieléctrico formado de dos o tres capas de óxido o de nitruro o eventualmente de oxinitruro. Las capas de nitruro se depositan en una mezcla reactiva de nitrógeno y de argón a partir de diana metálica. Esto es válido para los otros dieléctricos del apilamiento, si el caso se presenta. Las capas Si₃N₄ utilizadas en los ejemplos pueden oxidarse ligeramente en forma SiOxNy. Cabe señalar que las capas Si₃N₄ y ZnO pueden ser, de manera bien conocida, dopadas con aluminio.
 35
 - * D2= revestimiento dieléctrico intermedio formado, si está presente según el ejemplo, de capas de óxido o de nitruro o eventualmente de oxi-nitruro, como D1.
- * D3= revestimiento dieléctrico externo formado de una o dos capas de óxido o de nitruro o eventualmente de oxi-40 nitruro, como D1.
 - * IR1 y IR2= primera y segunda capas funcionales que reflectan el infrarrojo.
- * P1 y P2= primera y segunda capas de metal sacrificial formadas cada una de una o dos capas de metal o de aleación metálica, en forma metálica o eventualmente sub-oxidada. Estas capas están destinadas a proteger el material que reflecta el infrarrojo (IR1 y IR2), tal como plata, oxidación oxidándose en su lugar, especialmente durante el depósito de las capas ulteriores o durante el tratamiento térmico de la capa si tal es el caso. En el producto final, estarán de manera preferida sustancial y totalmente oxidadas.

50 La tabla 1 representa el estado de las capas a la salida del dispositivo de pulverización catódica antes de cualquier tratamiento térmico eventual, es decir que las capas de metal sacrificial ya se han oxidado por el plasma de depósito de las capas siguientes cuando tal es el caso. En este caso, están representadas por su estado oxidado y no en la forma que se han depositado. Por ejemplo, TiO₂, ZAIO₅ y Nb₂O₅ de las columnas P1 y/o P2 de los ejemplos 3 a 7 y 55 11 a 15 se han depositado en forma metálica y oxidada durante el depósito del óxido siguiente y no constituyen ya una reserva de oxidación para un tratamiento ulterior eventual. Por el contrario, NiCrOx y TiOx de los ejemplos 9, 10 y 13 se depositan en forma sub-oxidadas y se quedan sub-oxidados al final del proceso de depósito de manera que constituyen una reserva de oxidación para el tratamiento térmico ulterior. NiCrOx (ejemplos 9 y 13) se deposita a partir de un cátodo de NiCr en una atmósfera reactiva ligeramente oxidante con un bucle de control del estado de 60 oxidación, mientras que TiOx (ejemplo 10) se deposita a partir de un cátodo cerámico TiOx en una atmósfera esencialmente constituida de argón. Se podría también, en el ámbito de la invención, depositar TiOx de la misma manera que NiCrOx. En el ejemplo 15 (en P1), TiOx se deposita también a partir de un cátodo cerámico TiOx en una atmósfera esencialmente constituida de argón, con una baja proporción de oxígeno, y se encuentra en un estado fuertemente oxidado después del depósito del óxido siguiente (ZSO5).

NiCr (P1, ejemplo 4) es una aleación metálica con el 80% en peso de níquel y el 20% en peso de cromo utilizado como metal sacrificial. NiV (P1 y P2, ejemplo 6) es una aleación metálica con el 93% en peso de níquel y el 7% en peso de vanadio utilizado también como metal sacrificial. Forman ambos (NiCr y NiV) en estos ejemplos una reserva de oxidación para la operación ulterior de tratamiento térmico a alta temperatura. Después del tratamiento térmico, se oxidan.

En el caso de TiRu15 del ejemplo 8, Ti constituye una reserva de oxidación para la operación ulterior de tratamiento térmico, mientras que Ru es la materia absorbente que se queda en forma metálica absorbente después del tratamiento térmico.

* CS= capa superior de protección, eventualmente formada de dos capas.

* AB= capa absorbente si la materia absorbente se deposita en forma de capa separada.

15 Sino, la materia absorbente está presente en forma de una aleación, o en forma de dopaje, con la materia que reflecta el infrarrojo y/o con el metal sacrificial. En la tabla 1, la materia absorbente está representada en carácter en negrita. La cifra indicada al lado del material absorbente indica el porcentaje atómico de este material en la aleación con el material de la capa funcional o del metal sacrificial. Ag:Pd3 por ejemplo significa que hay un 3% atómico de paladio absorbente en la plata, y así seguidamente para Ag:Pd2, Ag:Pd30, Ag:Co5, Ag:Os11 y Ag:Au8. Asimismo, TiRu15 significa que hay un 15% atómico de rutenio absorbente en la aleación con el metal sacrificial Ti; y así 20 seguidamente.

Ag:NiCr10 significa que hay un 10% atómico de la aleación NiCr (aleación con el 80% en peso de Ni y el 20% en peso de Cr) en la plata. Esta capa funcional que contiene la materia absorbente puede depositarse por copulverización a partir de un cátodo de plata y un cátodo NiCr o puede obtenerse de un solo cátodo de una aleación AgNiCr.

A título de variante del ejemplo 12, se ha utilizado Ag:NiV10, con un 10% atómico de NiV (aleación con el 93% en peso de Ni y el 7% en peso de vanadio) en la plata y se han obtenido los mismos resultados que aquellos listados a continuación.

CoCr es una aleación al 80% en peso de Co y 20% en peso de Cr. Esta aleación se puede depositar por magnetrón sin problema relacionado al hecho de que el CoCr no es ferromagnético, así como para NiCr o NiV recogidos anteriormente, al contrario de Co puro y de Ni puro.

* ZSO5= óxido mixto zinc estaño obtenido por pulverización catódica en una atmósfera oxidante a partir de una diana metálica de una aleación de ZnSn con el 52% de Zn y el 48% de Sn:

* ZSO9= óxido mixto zinc estaño obtenido por pulverización catódica en una atmósfera oxidante a partir de una 40 diana metálica de una aleación de ZnSn con el 90% de Zn y el 10% de Sn;

* ZAIO2 o ZAIO5= óxido de zinc ZnO que contiene respectivamente el 2 o el 5% atómico de aluminio Al.

12

10

5

25

30

	CS (nm)	Si ₃ N ₄ (1,5)	SiO ₂ (32)	Ті (3)	SiO ₂ (2)	-	1	-		SnO ₂ (20)	SnO ₂ (18)	C (5)	SiC (5)	
٥	SO	TiO ₂ (5)		II	TiN (2)						SnC	(2) N!L	TiN (3)	
1	(mr	ZSO5 (37)		ZSO5 (20)	ZSO5 (18)	(30)	Si ₃ N ₄ (30)	Si ₃ N₄(18)	(30)	ZSO5 (12)	(13)	ZSO5 (24)	(20)	SnO ₂ (10)
	(nn) D3	ZAIO ₅ (10)		(Z) 60SZ	SSO9 (6) Z3 SiO ₂ (30)	SiO ₂	SiO ₂ (6)	ZAIO ₅ (7)	SiO ₂ (30)	ZnO (18)	ZnO (13)	(Z) 60SZ	ZSO5 (20)	Zn O ZSO5 (12) (10)
	(mı		TiO ₂ (3	TiO ₂ (3	TiO ₂ (2 ,5)	TiO ₂ (3		(9)	(9		(3)	TiO ₂ (3	TiO ₂ (3	(2)
	P2 (nm)	•	Ti (3)	Cr (2)	NiV (1)	Ti (3)	'i Ru 15 (6)	NiCrOx (6)	TiOx (6)	•	Nb ₂ O ₅ (3)	Ti (3)	Ti (3)	TiO ₂ (2)
	AB (nm)	-	-	-		-	L	Pd (0,8)	-	-	-	-		Pd (1,2)
	IR2 (nm)		Ag (14)	Ag: Co 5 (16)	Ag (17)	Ag (14)	Ag (14)	Ag: Pd2 (26)	Ag: Os 11 (16)		Ag: NiCr 10 (17)	Ag (20)	Ag- Au 8 (20)	Ag (20)
	AB (nm)	-	-	-	Ir(0,9)	-	-		-	-	-	Pd (1,5)	1	
	(mı		ZSO9 (11)	(6) 6OSZ	ZSO9 (10)	ZSO9 (11)	TiO ₂ (20)	ZAIO5 (10)	ZA102 (11)		ZnO (22)	(6) 6OSZ	ZSO9 (20)	ZnO (39)
	D2 (nm)		ZSO5 (71)	ZSO5 (75)	ZSO5 (77)	ZSO5 (71)	Si ₃ N ₄ (51)	Si ₃ N ₄ (68)	Si ₃ N ₄ (71)		SnO ₂ (64)	ZSO5 (70)	ZSO5 (58)	ZSO5 (35)
	P1 (nm)	ZAIO ₅ (2)	NiCr TiO ₂ (2,5 (1,2)	Cr (2) TiO ₂ (2,5	NiV TiO ₂ (2,5	Ti (3) TiO ₂ (3)	Ti Ru 15 (6)	NiCrOx (6)	TiOx (6)	TiO_{2} (2,5)	Nb ₂ O ₅ (2,5)	NiCrOx (5)	Ti (3) TiO ₂ (3)	TiOx (12)
	AB (nm)	Pt (0,4)					Ĭ. Liβ			CoCr(1,5)				
	IR1 (nm)	Ag (24)	Ag: Pd 30 (18)	Ag: Co 5 (10)	(6) BY	Ag (18)	Ag (11)	Ag: Pd 3 (21)	Ag: Os 11 (17)	Ag (18)	Ag (10)	Ag (10)	Ag (13)	Ag (10)
	AB (nm)	-	-	-	1	Pt (4,8)	-	Pd(1)	-	-	-	-		-
							TiO ₂ (6)							
	D1 (nm)	ZSO9 (12)	ZAI05 (11)	ZSO9 (7)	ZSO9 (10)	(6)	NiCrO (6)	ZAIO5 (8)				ZAIO2 (6)	(9)	ZnO (20)
า 1.		ZSO5 (25)	Si ₃ N ₄ (26)	ZSO5 (29)	ZSO5 (24)	ZSO5 (28)	TiO ₂ (16)	Si ₃ N ₄ (34)	(39) (39)	SnO ₂ (25)	TiO ₂ (10)	Si ₃ N ₄ (20)	ZSO5 (29)	SnO ₂ (16)
labla	Ē	က	4	2	9	7	80	6	10	11	12	13	14	15

Las hojas de vidrio de los ejemplos 3 a 15 tienen 6 mm de grosor.

Los acristalamientos revestidos de los apilamientos según los ejemplos 3 a 10 y 13-14 han sufrido una operación de temple térmico durante la cual se han sometido durante 6 minutos a una temperatura de 690°C y después se han enfriado brutalmente por chorros de aire frío.

Las propiedades ópticas y energéticas de los acristalamientos revestidos, después del tratamiento de temple si tal es el caso (ejemplos 3 a 10 y 13-14) o después del revestimiento si no se han tratado térmicamente (ejemplos 11, 12 y 15), se dan en la tabla 2-

Los valores dados para los ejemplos 3 a 8 y 13-14 son unos valores después del tratamiento térmico.

Para los ejemplos 9 y 10, los valores antes del tratamiento térmico se dan también (tablas 2 y 3) en una línea en cursiva señalada AT (antes del temple). Se constata para estos dos ejemplos que las propiedades no han cambiado significativamente tras el tratamiento de temple y que las versiones templadas son por lo tanto acoplables con sus versiones homólogas no templadas.

En los ejemplos 3 a 10 y 13-14, se constata que los acristalamientos revestidos son absorbentes después del temple y que la emisividad es baja.

Los ejemplos 11, 12 y 15 son unos apilamientos no templables, es decir que se utilizan tal cual sin sufrir tratamiento térmico. Los valores dados en la tabla 2 para los ejemplos 11, 12 y 15 son por lo tanto los valores medidos a la salida del dispositivo de depósito de capas o después del almacenamiento sin tratamiento térmico.

* L_{RV}*, a_{RV}*, b_{RV}* representan los valores CIELAB 1976 del color en reflexión del lado del cristal.

* \(\dagger del (RV) \) y p(RV) representan la longitud de onda dominante y la pureza del color en reflexión del lado del cristal.

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

representa la variación del color durante el tratamiento térmico.

Tabla	a2.
-------	-----

10

20

25

30

35

40

	T1 (2()	D1 (2()		= 0 (* ()	ı					5 (2.1)	
Ej.	TL(%)	RL(%)	AL(%)	FS(%)	3	L _{RV} *	a _{RV} *	b _{RV} *	$\lambda_{d(RV)}(nm)$	P _(RV) (%)	ΔE*
3	47,7	43,7	8,6	31,3	0,03	72,2	-2,3	-3,3	479	4,7	-
4	42,5	14,8	42,8	27,5	0,03	45,5	-0,9	-8,1	473	13,1	-
5	67,8	11,0	21,3	40,5	0,03	39,8	-1,9	10,4	474	18,8	-
6	67,6	11,2	21,3	43,0	0,02	41,0	-2,7	- 10,3	474	19,1	-
7	43,1	14,5	42,5	27,5	0,04	45,1	-1,6	-7,3	474	12,5	-
8	60,8	10,5	28,7	37,5	0,03	39,2	-1,8	- 12,9	473	23,4	-
9 AT	33,9	27,0	39,1	22,7	0,04	59,0	-1,5	-2,0	479	3,5	1,00
9	34,2	27,7	38,0	23,2	0,04	59,7	-2,2	-2,2	480	4,1	
10 AT	56,5	11,4	32,1	33,6	0,04	40,2	0,2	- 14,9	471	24,6	1,05
10	57,6	10,8	31,6	34,0	0,03	39,6	0,7	-15,6	470	25,7	
11	58,7	32,1	9,2	40,2	0,04	63,7	-3,0	-6,3	477	9,2	-
12	68,6	11,0	20,4	42,5	0,03	39,8	-1,3	-10,4	473	18,7	
13	55,6	13,5	31,0	34,8	0,02	43,8	-2,3	-10,4	474	18,0	
14	56,5	13,1	30,4	34,0	0,02	43,2	-0,3	-9,8	478	16,0	
15	55,5	16,8	27,7	37,1	0,03	48,4	0,0	-13,1	470	19,7	

La cantidad de absorción luminosa debido a la materia absorbente en los diferentes ejemplos es respectivamente de aproximadamente el 4% para el ejemplo 3, de aproximadamente el 30% para el ejemplo 4, de aproximadamente el 11% para el ejemplo 5, de aproximadamente el 10% para el ejemplo 6, de aproximadamente el 32% para el ejemplo 7, de aproximadamente el 18% para el ejemplo 8, de aproximadamente el 28% para el ejemplo 9, de aproximadamente el 22% para el ejemplo 10, de aproximadamente el 4% para el ejemplo 11, de aproximadamente el 9% para el ejemplo 12, de aproximadamente el 21% para el ejemplo 13, de aproximadamente el 20% para el ejemplo 14 y de aproximadamente el 17% para el ejemplo 15. Este valor de absorción luminosa debido a la materia absorbente en el apilamiento no se ha modificado por el tratamiento térmico a alta temperatura que han sufrido los apilamientos de los ejemplos 3 a 10 y 13-14.

45 En una variante del ejemplo 12, se ha sustituido la materia absorbente NiCr, que se encuentra en aleación con el 10% atómico de NiCr en la plata de la segunda capa funcional, por un 10% atómico de Ti en la plata o por un 4% atómico de Pd en la plata, sin cambiar el grosor de la capa funcional (IR2), y se han obtenido las mismas

propiedades ópticas, incluyendo el color, que los valores dados en la tabla 2 para el ejemplo 12. El ejemplo 12 y sus variantes se refieren a unos apilamientos no templables. Cuando se trata de un apilamiento templable, se necesita elegir la materia absorbente de sustitución entre las materias absorbentes listadas anteriormente como preferidas para la realización de apilamientos templables, a saber las materias siguientes: Pd, Pt, Au, Ir, Rh, Ru, Os, Co, La, Ce, Pr, Nd y sus aleaciones.

Las propiedades ópticas y energéticas de los acristalamientos revestidos montados en acristalamiento doble de la misma manera que en el ejemplo 1, con une hoja de cristal clara de 6 mm y espacio de 15 mm lleno al 100% de argón, se dan en la tabla 3. El acristalamiento se observa con el apilamiento colocado en la posición 2 en la hoja exterior al interior del acristalamiento doble, es decir que se observa primero el cristal que lleva el revestimiento observado del lado del cristal, y después la hoja de cristal sin capa. Los acristalamientos dobles de los ejemplos 9 y 10 ensamblados con los apilamientos templados son estéticamente acoplables con sus homólogos ensamblados con los mismos apilamientos no templados, ya que ΔΕ* es muy bajo.

15 Tabla3.

5

Ej.	TL(%)	RL(%)	AL(%)	FS(%)	S	U (o k) (W/m ² K)	L _{RV} *	a _{RV} *	b _{RV} *	$\lambda_{d(RV)}(nm)$	P _(RV) (%)	ΔΕ*
3	43,7	45,5	10,7	27,7	1,58	1,1	73,4	-2,4	-2,7	480	4,2	-
4	38,1	16,2	45,7	21,2	1,80	1,1	47,4	-1,8	-7,4	474	12,3	-
5	60,6	14,6	24,7	34,5	1,76	1,1	45,3	-3,1	-8,1	476	14,6	-
6	61,7	14,4	23,9	37,0	1,67	1,1	45,0	-2,5	-9,9	475	17,1	-
7	38,6	16,0	45,4	53,0	1,82	1,1	47,1	-2,5	-6,5	476	11,5	-
8	54,7	14,2	31,1	31,3	1,75	1,1	44,8	-2,0	-	474	18,2	-
									10,8			
9	31,1	27,9	41,0	17,3	1,79	1,1	59,8	-1,6	-2,0	479	3,4	1,06
AT												
9	31,2	28,7	40,1	17,8	1,75	1,1	60,5	-2,4	-2,1	481	4,0	
10	50,7	13,8	35,5	27,2	1,86	1,1	44,0	-1,2	-	469	18,2	0,91
AT									12,0			
10	51,5	13,4	35,1	27,6	1,87	1,1	43,7	-0,7	-	472	20,5	
									12,7			
11	53,2	34,9	11,8	28,6	1,50	1,1	65,9	-3,1	-5,2	478	7,8	
12	61,4	14,8	23,8	36,4	1,69	1,1	45,5	-2,5	-8,2	475	14,3	
13	50,0	15,9	34,1	29,4	1,70	1,0	47,2	-3,1	-9,0	475	15,8	
14	50,8	15,7	33,5	28,2	1,81	1,0	47,0	-2,0	-8,7	474	14,6	
15	49,8	19,3	30,9	29,2	1,71	1,1	51,4	-1,1	-	473	16,9	
									11,7			

REIVINDICACIONES

1. Hoja de cristal que lleva un apilamiento para protección solar multicapa que comprende al menos una capa funcional que comprende un material que reflecta la radiación infrarroja a base de plata y al menos dos revestimientos dieléctricos de los cuales uno es el primer revestimiento dieléctrico depositado directamente sobre la hoja de materia vítrea y el otro es externo con respecto a la o a las capas funcionales, envolviéndose cada capa funcional con revestimientos dieléctricos, dicho apilamiento, cuando se deposita sobre una hoja de cristal float sodocálcico claro ordinaria de 6 mm de grosor, presenta un factor solar FS inferior al 45% y una transmisión luminosa TL inferior al 70%,

10

15

25

5

Caracterizada por que una capa a base de óxido o sub-óxido de zinc está dispuesta debajo de cada capa a base de plata y en contacto directo con ella, y por que el apilamiento comprende una materia absorbente esencialmente metálica, a base de al menos uno de los elementos siguientes: Pd, Pt, Au, Ir, Rh, Ru, Os, Co, La, Ce, Pr, Nd, Si, Mo, Mn, V, Hf, y sus aleaciones, dispuesta sobre la capa funcional y en contacto directo con ella en forma de una capa distinta y por que el revestimiento dieléctrico externo incluye al menos una capa a base de un óxido mixto zincestaño que contiene al menos un 20% de estaño.

Hoja de cristal según la reivindicación 1, caracterizada por que el revestimiento dieléctrico externo del apilamiento incluye una capa-barrera a la difusión del oxígeno de más de 5 nm de grosor seleccionada entre los materiales siguientes: AIN, AINxOy, Si₃N₄, SiOxNy, SiO₂, ZrN, SiC, SiOxCy, TaC, TiN, TiNxOy,TiC, CrC, DLC y sus aleaciones, y unos nitruros u oxi-nitruros de aleaciones tales como SiAIOxNy o SiTixNy.

- 3. Hoja de cristal según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que la materia absorbente está constituida de al menos uno de los elementos siguientes: Pd, Pt, Au, Ir, Rh, Ru, Os, Co, La, Ce, Pr, Nd, Si, Mo, Mn, V, Hf, y sus aleaciones.
- 4. Hoja de cristal según la reivindicación 3, caracterizada por que esta capa distinta de materia absorbente tiene un grosor físico comprendido entre 0,3 y 10 nm, preferentemente entre 0,4 y 5 nm.
- 30 5. Hoja de cristal según la reivindicación 4, caracterizada por que esta capa distinta de materia absorbente tiene un grosor físico comprendido entre 0,8 y 3 nm.
 - 6. Hoja de cristal según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la materia absorbente se selecciona entre al menos uno de los elementos siguientes; Pt, Pd, Co, Ir, Ru, Rh, Os, CoCr, y sus aleaciones.

35

- 7. Hoja de cristal según la reivindicación 6, caracterizada por que la materia absorbente es el paladio.
- 8. Hoja de cristal según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que del 4 al 35%, preferentemente del 8 al 22%, de la absorción luminosa del apilamiento son imputables a la materia absorbente.

40

- 9. Hoja de cristal según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que el primer revestimiento dieléctrico y el revestimiento dieléctrico externo comprenden al menos una capa a base de un óxido mixto zinc-estaño que contiene al menos un 20% de estaño.
- 45 10. Hoja de cristal según una de las reivindicaciones 3 a 9, caracterizada por que comprende, en el orden al menos la sucesión siguiente de capas a partir de la hoja de materia vítrea:
 - a) un primer revestimiento dieléctrico,
- b) una capa funcional a base de plata,
 - c) una capa absorbente,
- d) de manera opcional, una o dos capas de metal sacrificial, eventualmente sub-oxidado, seleccionado entre uno o varios de los materiales siguientes: Ti, Ni, Cr, Nb, Zn, Zr, Al, Ta y sus aleaciones,
 - e) un revestimiento dieléctrico externo.
- 11. Hoja de cristal según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que comprende al menos dos capas funcionales separadas por al menos un revestimiento dieléctrico intermedio.
 - 12. Hoja de cristal según la reivindicación 11, caracterizada por que la materia absorbente está dispuesta sobre y en contacto directo en forma de una capa distinta con la capa funcional más alejada de la hoja de materia vítrea y por que el color no está significativamente modificado cuando una materia absorbente está sustituida por otra materia absorbente que aporta el mismo nivel de absorción.

- 13. Hoja de cristal según una de las reivindicaciones 11 o 12, caracterizada por que comprende en el orden al menos la sucesión siguiente de capas a partir de la hoja de materia vítrea:
- a) un primer revestimiento dieléctrico,

b) una primera capa funcional a base de plata,

- c) una o dos capas de metal sacrificial, eventualmente sub-oxidado, seleccionado entre uno o varios de los materiales siguientes: Ti, Ni, Cr, Nb, Zn, Zr, Al, Ta y sus aleaciones,
- d) un revestimiento dieléctrico intermedio.
- e) una segunda capa funcional a base de plata,
- 15 f) una capa absorbente,

5

10

35

40

- g) de manera opcional, una o dos capas de metal sacrificial, eventualmente sub-oxidado, seleccionado entre uno o varios de los materiales siguientes: Ti, Ni, Cr, Nb, Zn, Zr, Al, Ta y sus aleaciones,
- 20 h) un revestimiento dieléctrico externo.
 - 14. Hoja de cristal según una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizada por que comprende en el orden al menos la sucesión siguiente de capas a partir de la hoja de materia vítrea:
- 25 a) un primer revestimiento dieléctrico que contiene al menos una capa a base de un óxido mixto zinc-estaño,
 - b) una primera capa funcional a base de plata,
- c) una o dos capas de metal sacrificial, eventualmente sub-oxidado, seleccionado entre uno o varios de los materiales siguientes: Ti, Ni, Cr, Nb, Zn, Zr, Al, Ta y sus aleaciones,
 - d) un revestimiento dieléctrico intermedio,
 - e) una segunda capa funcional a base de plata,
 - f) una capa absorbente a base de paladio,
 - g) de manera opcional, una o dos capas de metal sacrificial, eventualmente sub-oxidado, seleccionado entre uno o varios de los materiales siguientes: Ti, Ni, Cr, Nb, Zn, Zr, Al, Ta y sus aleaciones,
 - h) revestimiento dieléctrico externo que contiene al menos una capa a base de un óxido mixto zinc-estaño.
- 15. Hoja de cristal según la reivindicación 14, caracterizada por que todos los revestimientos dieléctricos comprenden una capa a base de un óxido mixto zinc-estaño con aproximadamente un 50% de estaño y de zinc, y una capa a base de un óxido mixto zinc-estaño que no tiene más de aproximadamente un 10% de estaño y al menos aproximadamente un 90% de zinc, depositándose esta última capa cada vez más cerca de la capa funcional siguiente que la capa de óxido mixto con aproximadamente un 50% de estaño.
- 16. Hoja de cristal según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que se termina por una fina capa de protección a base de carbono de 1,5 a 10 nm de grosor.
 - 17. Hoja de cristal según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada por que presenta un color examinado en reflexión del lado del cristal representado por L* comprendido entre 30 y 55, preferentemente entre 40 y 50, a* comprendido entre -4 y +3, preferentemente entre -2,5 y +1,5, y b* comprendido entre -4 y -16, preferentemente entre -6 y -13.
 - 18. Hoja de cristal según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizada por que ha sufrido un tratamiento térmico de temple y/o de curvado después del depósito del apilamiento multicapa.
- 19. Hoja de cristal según la reivindicación 18, caracterizada por que del 4 al 35%, preferentemente del 8 al 22%, de la absorción luminosa del apilamiento después del tratamiento térmico son imputables a la materia absorbente.
 - 20. Acristalamiento múltiple que comprende una hoja de cristal según una de las reivindicaciones 1 a 19.

- 21. Acristalamiento múltiple según la reivindicación 20, caracterizado por que presenta un factor solar FS comprendido entre el 20 y el 35%, preferentemente entre el 25 y el 35%, con una transmisión luminosa de al menos un 45%, preferentemente de al menos un 50% y ventajosamente de al menos un 55%.
- 22. Acristalamiento múltiple según una de las reivindicaciones 19 a 20, caracterizado por que presenta un color en reflexión del lado de la hoja de cristal que lleva el apilamiento, apilamiento dispuesto hacia el espacio interior del acristalamiento múltiple, representada por L* comprendido entre 40 y 55, preferentemente entre 45 y 52, a* comprendido entre 1,5 y -6, preferentemente entre 0,5 y -4, y b* comprendido entre -3 y -15, preferentemente entre -5 y -12.