

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 624**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.03.2009 PCT/EP2009/053294**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2009 WO09115599**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2009 E 09721848 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 2262745**

54 Título: **Acristalamiento revestido de capas delgadas**

30 Prioridad:

**20.03.2008 EP 08102820**

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:

**DI STEFANO, GAËTAN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 720 624 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Acrislamiento revestido de capas delgadas

5 La presente invención se refiere a acristalamientos que comprenden un conjunto de capas delgadas que confieren unas propiedades antisolares o de baja emisión, susceptibles de soportar unos tratamientos térmicos de tipo bombeado/temple. Estos acristalamientos presenten, antes y después de este tratamiento térmico, unas propiedades ópticas (transmisión, reflexión, color) suficientemente próximas para permitir la utilización simultánea en un mismo conjunto que comprende unas piezas no sometidos al tratamiento térmico y otras que han sufrido este  
10 tratamiento, sin que las diferencias que pueden resultar sean demasiado manifiestas. Unos acristalamientos de este tipo son comúnmente denominados como "emparejable" o "auto-emparejable".

Los revestimientos más habituales para los acristalamientos en cuestión son realizados por unas técnicas de depósito al vacío asistido por magnetrón, y comprenden sistemáticamente una o varias capas que reflejan los infrarrojos muy generalmente a base de plata metálica. Para preservar la calidad de estas capas metálicas, especialmente para protegerlas contra las alteraciones mecánicas y sobretodo químicas, pero también para garantizar que la reflexión funcione selectivamente sobre los infrarrojos, dejando pasar la mayor cantidad posible de longitudes de onda de lo visible, la o las capas a base de plata se incluyen en conjuntos de capas dieléctricas.

20 Los acristalamientos antisolares o de baja emisión pueden alcanzar unos rendimientos destacables tanto en las características térmicas como en los aspectos ópticos. Pueden presentar especialmente una muy alta selectividad, dicho de otra manera constituir potentes filtros para los rayos infrarrojos, dejando al mismo tiempo pasar las longitudes de ondas visibles. Pueden, en las mejores condiciones, ofrecer una perfecta neutralidad de color, especialmente en reflexión, lo que evita las coloraciones no deseadas.

25 Se conocen unos acristalamientos recubiertos de capas antisolares o de baja emisión que pueden sufrir unos tratamientos térmicos de tipo bombeado/temple sin que se alteren significativamente sus propiedades (véase por ejemplo los documentos US2006/0046089, WO2006/048462 y EP0922681). Comprenden unos sistemas de capas que protegen las capas metálicas, especialmente contra la oxidación. Estos sistemas comprenden típicamente  
30 varios tipos de capas que contribuyen a esta protección.

Se trata especialmente de capas dispuestas por encima de todas las otras y que las recubren. Estas capas juegan un papel protector contra todas las agresiones exteriores, humedad, oxidación, etc. Deben ser también resistentes a las pruebas mecánicas, desgaste, rayaduras, etc. Unas capas de este tipo son principalmente unas capas de  
35 nitruros u oxinitruros tales como  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , TiN,  $\text{SiAlxOyNz}$ , TiNwOv.

Se trata también de las capas que están al contacto inmediato de las capas a base de plata, capas denominadas "barrera". Estas capas deben proteger la plata contra la alteración que puede proceder del contacto con unas capas próximas o unos constituyentes de las capas susceptibles de migrar, especialmente en las condiciones de  
40 tratamiento térmico consideradas. Estas capas son particularmente útiles en los sistemas de capas dieléctricas constituidas de óxidos metálicos.

Otras capas pueden también influir sobre el carácter "emparejable", a partir del momento que ven sus características modificadas por una exposición a temperaturas elevadas.

45 Un objetivo de la invención es proponer unos acristalamientos revestidos de sistemas de capas tales que, sometidas o no a un tratamiento térmico en las condiciones del tipo de las que corresponden a una operación de bombeado/temple, puedan utilizarse conjuntamente, permaneciendo suficientemente limitadas las diferencias de las propiedades ópticas de estos acristalamientos.

50 En la práctica, se admite como criterio cuantificado del carácter "emparejable", que la diferencia de las propiedades ópticas de los productos sin tratamiento térmico y después de este tratamiento satisface a la condición:

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

55 y preferentemente:

$$\Delta E \leq 1$$

60 En estas expresiones  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  son las coordenadas colorimétricas expresadas en el sistema CIELAB (iluminante D, bajo  $10^\circ$ ).

Estas características se refieren principalmente a la luz visible reflejada por los acristalamientos hacia el exterior. La apreciación de las diferencias de colores es particularmente sensible para este tipo de reflexión, debiendo los  
65 edificios presentar una apariencia uniforme en el conjunto de sus acristalamientos. En menor medida, es ventajoso

que la misma condición se cumpla en lo que se refiere a la reflexión hacia el interior, aunque sea mucho menos frecuente tener simultáneamente una visión de varios acristalamientos, unos tratados térmicamente y otros no tratados. Finalmente, es preferible también garantizar que esta condición se cumpla cumplida en lo que se refiere a la luz transmitida por estos acristalamientos.

5 El tratamiento térmico al que se someten eventualmente los acristalamientos, tratamiento de tipo bombeado o temple, conduce a unas temperaturas del orden de 500 a 700°C, y esto durante varios minutos. Para la comodidad de las comparaciones, un tratamiento a 550°C durante 5 minutos se toma como referencia.

10 Más allá de las cualidades ópticas buscadas, los acristalamientos en cuestión deben presentar también una resistencia suficiente a las diversas agresiones a las que son susceptibles de exponerse. Se trata especialmente de las agresiones químicas: aire, agua, nieblas salinas, etc., pero también mecánicas encontradas durante transportes o transformaciones, durante su realización.

15 Las capas más externas de estos sistemas de capas, deben conferir, especialmente, a estos sistemas las propiedades de resistencia química y mecánica, por supuesto sin alterar las otras propiedades. A título indicativo, unas capas, no obstante conocidas por su resistencia mecánica, especialmente algunos carburos como los de titanio o de circonio son demasiado absorbentes para poder utilizarse, incluso a muy bajos grosores.

20 Diferentes proposiciones anteriores han respondido al menos parcialmente a las exigencias relacionadas con estas capas superficiales denominadas también "top-coat". Entre las capas más utilizadas aparecen en particular las capas de óxido de titanio, las de óxido de estaño, las de sílice, unos nitruros y especialmente las de silicio. Experimentalmente, las capas de óxido de titanio o de óxido de estaño son demasiado sensibles al tratamiento térmico. Los nitruros de titanio, los oxi-nitruros de circonio especialmente, soportan bien los tratamientos térmicos, sin embargo, estas capas presentan unas variaciones sensibles de transmisión luminosa antes y después del  
25 tratamiento, y por lo tanto no permiten obtener unos acristalamientos "emparejables".

30 Unas capas superficiales se han propuesto para unos acristalamientos "emparejables". Se trata especialmente de la sílice y de los nitruros de silicio. El depósito de sílice es muy delicado y las capas de nitruros de silicio presentan sólo una resistencia insuficiente a las rayaduras.

La invención propone unos acristalamientos anti-solares o de baja emisión revestidos de sistemas de capas que les confieren la calidad de acristalamientos "emparejables".

35 A este respecto, la invención propone utilizar acristalamientos recubiertos de sistemas de capas que comprenden en capa superficial una capa a base de óxido de titanio y de al menos otro óxido metálico de dureza elevada del grupo que comprende:  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ .

40 Las proporciones respectivas de óxido de titanio y de otros metales pueden recubrir una gran gama de mezclas. Para que el efecto sea sensible, el o los óxidos adicionales deben representar al menos un 5% en peso del conjunto y preferentemente al menos un 10% en peso.

45 En el óxido mixto, el óxido de titanio está presente al menos al 40% en peso, y preferentemente al menos al 50% en peso.

De manera particularmente preferida, el óxido de titanio representa al menos el 55% en peso.

50 En los óxidos mixtos utilizados según la invención, además del óxido de titanio, se prefiere particularmente el óxido de circonio. Está ventajosamente a razón del 15 al 50% en peso de la capa superficie.

55 Fuera de los óxidos de titanio y de los metales enumerados anteriormente, la capa superficial según la invención puede también contener unos óxidos suplementarios prácticamente indisociables de los óxidos anteriores. Es el caso en particular de los lantánidos como el óxido de itrio o el de hafnio. Cuando estos óxidos adicionales están presentes, su contenido permanece relativamente limitado y no supera el 5% en peso del conjunto.

La capa superficial, para desarrollar convenientemente su papel, debe presentar un cierto grosor, pero un grosor relativamente modesto puede ser suficiente. Preferentemente, el grosor de esta capa no es inferior a 3 nm.

60 Teniendo en cuanto que los óxidos que entran en la composición de esta capa superficial son muy transparentes, es posible utilizar unas capas mucho más gruesas de lo que se requeriría para mejorar la resistencia al tratamiento térmico. Es posible especialmente utilizar esta capa de protección como elemento del filtro interferencial, dicho de otra manera como capa que participa de manera significativa al mantenimiento de una transmisión visible elevada y al establecimiento de una buena neutralidad en reflexión.

65 La capa superficie utilizada como elemento del filtro interferencial se combina ventajosamente con otras capas dieléctricas. La elección del conjunto toma en cuenta entonces, no sólo de las propiedades ópticas o estructurales

de las diferentes capas (índice, transparencia, estructura cristalina, calidad de las interfaces) sino también de la comodidad relativa de la formación de estas capas.

5 Sea cual sea la estructura considerada, en la práctica, la capa superficial utilizada según la invención se queda de grosor como máximo igual a 35 nm.

10 Las capas superficiales según la invención son poco o nada sensibles a los tratamientos térmicos de bombeado o de temple. Sometidas a una temperatura de al menos 550°C durante 5 minutos y para un grosor de 20 nm, su transmisión luminosa no varía más del 0,1%.

15 Por otro lado, los acristalamientos revestidos según la invención presentan ventajosamente una resistencia a las rayaduras según el método que es el objeto de la norma ASTM 2486D, que no es superior al 20%.

20 Los acristalamientos revestidos según la invención ofrecen también una muy buena resistencia a los ensayos de humedad. Sometidos al ensayo "Cleveland", según la norma ISO 6270, y durante 3 días, el nivel alcanzado es ventajosamente de al menos 3. Para las muestras sometidas al ensayo de pulverización salina según la norma EN 1096, el resultado es ventajosamente superior a 3 después de 2 días de exposición.

25 Para obtener sistemas de capas que conduzcan a acristalamientos "emparejables", se necesita que prácticamente todas las capas sean insensibles a las condiciones a las que se somete el acristalamiento.

30 Entre las capas utilizadas, algunas son más particularmente susceptibles de modificarse. Se trata por ejemplo de capas que, por naturaleza, pueden transformarse bajo el efecto de la temperatura, y especialmente de capas cuya estructura cristalográfica puede modificarse. Se conoce, por ejemplo, por la solicitud de patente europea publicada EP 1 980 539 a nombre de la solicitante, utilizar capas dieléctricas a base de óxido de titanio que comprende un óxido extraño que se opone a los cambios cristalográficos del óxido en cuestión, cuando se somete a las temperaturas de bombeado o de temple.

35 Se trata también de las capas cuya transformación proviene de una alteración química debida a las reacciones de los constituyentes de las capas entre sí, o bien a la reacción con los componentes de la atmósfera en el tratamiento térmico considerado. Estas capas son aquellas que son en particular susceptibles de reaccionar por oxidación.

40 Entre estas capas aparecen especialmente las que son especialmente reactivas al oxígeno. Las capas denominadas "sacrificiales" o "barreras" corresponden bien a estas características.

45 Las capas barreras más habituales propuestas anteriormente para los acristalamientos "emparejables" son especialmente unas capas de óxido de aleación de níquel y de cromo. Pero estas capas relativamente fáciles de depositar no ofrecen las mejores características. Son relativamente menos transparentes que otras capas como aquellas a base de óxido de titanio.

50 La constitución de las capas barrera debe, en efecto, satisfacer un conjunto de condiciones a priori difícilmente compatibles. Partiendo de la idea que deben fijar, o ser capaces de fijar fácilmente el oxígeno, estas capas están habitualmente constituidas de tal manera que presentan un déficit de oxígeno con respecto a las composiciones estrictamente estequiométricas. Tratándose de las capas barrera, aparece una dificultad porque se depositan directamente sobre una capa de plata, y las condiciones de su depósito deben controlarse perfectamente para prevenir cualquier alteración de la capa de plata.

55 Por esta razón, el depósito en una atmósfera no oxidante parece a priori preferible. Los inventores han mostrado sin embargo que la elección del depósito en estas condiciones de una capa barrera de óxido no es totalmente satisfactoria en la producción de productos "emparejables". Las capas de óxido depositadas en atmósfera no oxidante conducen en efecto a unos productos esquemáticamente suboxidados, los cuales, cuando se someten a un tratamiento térmico, conducen a una oxidación complementaria significativa y después a una modificación sensible de las propiedades de la capa barrera en cuestión. Estas modificaciones pueden ocasionar unos cambios más o menos importantes de las características opto-energéticas de los acristalamientos.

60 Cuando el depósito de la capa barrera se efectúa a partir de dianas metálicas, la presencia de oxígeno en la atmósfera durante el depósito es necesaria. Por falta de oxígeno, la barrera sería muy ampliamente suboxidada y presentaría una sensibilidad extrema a los tratamientos térmicos ulteriores.

65 La práctica que consiste en formar las capas barreras de óxido a partir de dianas oxidadas, dianas denominadas "cerámicas", conduce a una capa barrera de óxido incluso en atmósfera no oxidante. Sin embargo, la oxidación de la capa no es completa. Por esta razón, la alteración ulterior de esta barrera durante el tratamiento térmico sigue siendo posible. Por lo tanto, es preferible según la invención, para alcanzar un grado de oxidación próximo de la estequiometría de proceder en atmósfera oxidante incluso en los depósitos a partir de dianas cerámicas.

Según la invención, se utilizan ventajosamente unas capas barreras a base de óxido de titanio. Estas capas son

ventajosamente unas capas mixtas de óxido de titanio dopado mediante óxido de uno de los metales que comprenden el circonio, el niobio, el tántalo.

Las condiciones de depósito de las capas superficiales son, en principio, menos restrictivas en la medida en la que la elección de una atmósfera oxidante para un depósito a partir de dianas metálicas tiene menos riesgo de conducir a una alteración de las capas de plata que se recubren anteriormente de otras capas dieléctricas. Por otro lado, la utilización de dianas cerámicas conduce generalmente a una gran estabilidad del proceso de depósito, particularmente para algunos constituyentes como el titanio, estas dianas cerámicas se prefieren generalmente a las dianas metálicas.

Más aún que para las capas barreras, la oxidación completa de las capas superficiales es necesaria. Al exponerse estas capas directamente durante unos tratamientos térmicos, están sometidas a condiciones fuertemente oxidantes. Para que no sufran modificaciones sensibles durante tales tratamientos, es por lo tanto necesario proceder a partir del origen de la formación de capas de manera sustancial completamente oxidadas.

Para preservar una buena estructura de las capas a base de plata, se prefiere según la invención depositarlas sobre una capa que favorece una buena regularidad de crecimiento. Unas capas particularmente preferidas que responden a esta característica son unas capas a base de óxido de zinc, y especialmente unas capas de óxido de zinc dopado con estaño.

Los sistemas según la invención comprenden una, dos o tres capas de plata, cada una de un grosor de 7 a 20 nm.

La invención se describe de manera detallada en los ejemplos siguientes que son también objeto de las figuras anexas en las que:

- la figura 1 es una representación esquemática de un corte de un acristalamiento revestido de un sistema de capas según la invención;

- la figura 2 ilustra otro sistema de capas según la invención;

- la figura 3 ilustra también otro sistema de capas según la invención.

El acristalamiento en la figura 1 se representa en corte sin respetar las proporciones de los diferentes elementos para más claridad. La hoja de vidrio 1 se recubre con un conjunto de capas que comprende una capa 4 a base de plata que reflejan los infrarrojos. Esta capa de plata está dispuesta entre dos conjuntos de capas dieléctricas que la protegen y le confieren una buena transmisión luminosa con una neutralidad en reflexión.

La capa de plata 4 se deposita ventajosamente sobre una capa 3 a base de óxido de zinc. Las capas de óxido de zinc, y aquellas a base de óxido de zinc dopado, son conocidas por favorecer la formación de una buena interfaz con las capas de plata, y mejoran globalmente las propiedades de estas últimas. Para una misma cantidad de plata por unidad de superficie, la conducción, y después la emisividad, de las capas mejoran cuando se depositan de esta manera. Puede tratarse de óxido de zinc solo de bajo grosor, grosor que no es superior a 15 nm. La presencia de esta capa conduce a una interfaz muy regular sin rugosidad. A continuación, para una cantidad de plata determinada, la capa ofrece una conductividad elevada.

Cuando el grosor de óxido de zinc es más importante, el riesgo es desarrollar un crecimiento de columna el cual conduce a una interfaz menos regular con una rugosidad incrementada. Para evitar este tipo de crecimiento, se conoce dopar el óxido de zinc con otros óxidos, especialmente óxido de estaño o de aluminio.

Las capas constituidas de óxido mixto zinc y estaño son tradicionalmente de dos tipos. Las capas sobre las cuales las capas de plata son depositadas son ventajosamente de bajo contenido en óxido de estaño, especialmente del orden del 10% en peso. Estas capas como se ha indicado anteriormente son relativamente poco gruesas y no superan 15 nm. El segundo tipo de capas de óxido mixto de zinc y de estaño se utiliza para constituir en los conjuntos dieléctricos, la parte principal del camino óptico para los efectos anti-reflectantes. En esta función la o las capas en cuestión tienen habitualmente unos grosores de varias decenas de nanómetros. De manera típica, unas capas de este tipo están constituidas a partir de un óxido mixto al 50% en peso aproximadamente de cada uno de los óxidos de zinc y de estaño. Estas capas presentan la ventaja de una gran estabilidad en particular durante unos tratamientos térmicos a los que pueden someterse los acristalamientos.

En el ejemplo representado en la figura 1, una capa protectora 5 se deposita por encima de la capa de plata 4. Se trata de una capa tradicional que tiene como objetivo proteger la capa de plata contra las alteraciones que podrían afectarla especialmente durante unos depósitos ulteriores, en particular cuando estos depósitos se realizan según un modo reactivo, por ejemplo en atmósfera oxidante.

La capa 5 se denomina barrera o también sacrificial. Interviene reaccionando con la atmósfera de depósito de las capas ulteriores que, en ausencia de esta capa sería susceptible de reaccionar con la capa de plata. Estas capas

sacrificiales son de muy bajo grosor. No son de más de 6 nm y preferentemente su grosor es de 2 o 3 nm. Se constituyen tradicionalmente a base de óxido, especialmente de titanio o de óxido mixto de NiCr, ofreciendo el óxido de titanio la ventaja de una muy alta transparencia a las longitudes de onda de lo visible. Depositándose para poder reaccionar protegiendo la plata, están frecuentemente formadas a partir de metales correspondientes, y oxidadas a continuación de la constitución del apilamiento. Por esta razón, las capas son frecuentemente sub-estequiométricas. Es también posible depositarlas a partir de dianas cerámicas ellas mismas sub-estequiométricas. Esta manera de proceder permite alcanzar más cómodamente una buena oxidación próxima de la estequiometría en la capa final. De esta manera, el coeficiente de extinción de la capa es muy poco elevado.

5 En la figura 1, las capas 2, 6 y 8 son unas capas que entran en la constitución del filtro infrarrojo. Permiten evitar la reflexión de la mayor parte de los rayos del campo de lo visible. Gracias a estas capas, se ajusta también la coloración de la luz transmitida y sobre todo de la reflejada, sabiéndose que en la gran mayoría de las aplicaciones, se hace un esfuerzo para que se asegure que esta luz sea tan baja y tan neutra como sea posible.

15 Las capas dieléctricas tradicionales son principalmente constituidas de los óxidos de: Zn, Sn, Ti, Al, Zr, Nb. Su grosor es función del camino óptico necesario, el cual depende del grosor de la capa que refleja los infrarrojos. Las relaciones entre estos tamaños (grosor, índices) se establecen perfectamente por unas relaciones físicas conocidas. La determinación de los grosor es objeto de estimaciones mediante programas ampliamente extendidos. Partiendo de los valores así determinados, los ajustes ulteriores se efectúan para tener en cuenta unas diferencias que pueden existir entre las características efectivas de estructura, de composición o de configuración efectivas, y aquellas que corresponden a unas capas ideales.

20 La capa superficial 7 es una capa según la invención a base de óxido de titanio que comprende un óxido que confiere una resistencia particularmente eficaz ( $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ).

25 Un apilamiento (I) de este tipo conforme a la invención está constituido, partiendo del cristal por las capas siguientes:

capa	8	2	3	4	5	6	7
	ZSO <sub>9</sub>	TiZrOx	AZO	Ag	TiOx	ZSO <sub>9</sub>	TiZrOx
I	180	100	60	120mg/m <sup>2</sup>	20	210	160

En esta tabla:

- 30 - ZSO<sub>9</sub> designa una capa de óxido de zinc dopada a 10 en peso de óxido de estaño;
- TiOx es un óxido de titanio suboxidado;
- 35 - TiZrOx es un óxido de titanio mixto que comprende en peso el 50% de TiO<sub>2</sub>, 46% de ZrO<sub>2</sub>, estando el resto constituido de elementos que acompañan habitualmente el circonio, en particular el óxido Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;
- los grosor se expresan en Angstroms.

40 El depósito de las capas se realiza sobre una hoja de cristal claro de 4 mm de grosor.

Las muestras constituidas se reparten en dos lotes. El primero se conserva tal cual. El segundo se somete a un tratamiento a 550°C en un horno durante 5 minutos. Las propiedades de estos lotes de muestras se comparan. Se trata de la transmisión visible, Tv, de la reflexión del lado cristal, Rv, de la reflexión del lado capa, Ri, y de la emisividad normal En.

	Sin tratamiento	Después del tratamiento	Diferencia
Tv	78,21	79,01	0,8
Rv	11,53	11,57	0,04
Ri	11,88	11,95	0,07
En	0,047	0,047	0

Las diferencias son muy débiles. La más importante es aquella que se refiere a la transmisión visible, pero sigue siendo de menos de 1%. Esta diferencia no es perceptible a la observación.

50 El cristal se ensambla en un acristalamiento aislante. La hoja revestida se asocia a una hoja de 4 mm que no comprende capas. El espacio entre las dos hojas de cristal es de 16 mm. En el ensamblaje, las capas se giran hacia el espacio entre las hojas. Se miden las variaciones de colores entre las dos series de muestras. Los colores se anotan según el sistema CIELAB. La determinación se refiere a la luz transmitida, T, y la reflejada hacia el interior, Ri, o hacia el exterior, Re. El sistema de capas está en posición 3 partiendo de la cara girada hacia la luz incidente exterior.

## ES 2 720 624 T3

	Sin tratamiento			Después del tratamiento			ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
T	90,83	-3,05	2,77	91,16	-2,77	3,26	0,98
Re	40,62	0,63	-4,45	40,68	0,27	-4,41	0,37
Ri	41,26	-0,06	-6,8	41,39	-0,28	-7,17	0,45

Las mediciones colorimétricas muestran para todas las categorías, transmitidas o reflejadas, unas variaciones que siguen siendo todas inferiores a 1. En particular las reflexiones que son más sensibles, especialmente las dirigidas hacia el exterior, se modifican muy poco. Los acristalamientos aparecen como prácticamente idénticos.

5 Otros diversos ensamblajes comparativos de capas anotados respectivamente cII, cIII y cIV en las tablas siguientes, se realizan fuera de la invención, comprendiendo todos una capa superficial a base de óxido de titanio mixto, con circonio o niobio. Por otro lado, las condiciones de depósito de la capa superficial, pero también de algunas capas sacrificiales, difieren según los ejemplos. Algunas de estas capas se depositan en atmósfera totalmente neutra (Ar),  
10 otras en una atmósfera constituida de una mezcla de argón con una baja proporción de oxígeno (ArO<sub>2</sub>, a 5% de O<sub>2</sub>).

Los ensamblajes de capas son tales como se representan en la figura 2. En todos los ejemplos, la primera capa (8) al contacto de la hoja de cristal es una capa de óxido mixto de zinc y de estaño al 50% en peso de cada uno de los constituyentes (ZSO<sub>5</sub>).

15 La segunda capa (2) es de óxido mixto a base de óxido de titanio y de circonio (TiZrOx) o de niobio (TiNbOx). La proporción de óxido de circonio o de niobio es como anteriormente del 46% en peso, la de óxido de titanio de 50%. En los ejemplos cIII y cIV, esta capa se deposita en atmósfera que contiene oxígeno mientras que para el ejemplo 2, la atmósfera es argón solo.

20 En el ejemplo cIII, la capa 2 está directamente al contacto de la capa de plata. En los ejemplos cII y cIV, se interpone una capa intercalar (3) destinada a favorecer el crecimiento regular de la capa de plata. En el ejemplo cII, se trata de una capa de óxido de zinc dopada al 10% de óxido de estaño (ZSO<sub>9</sub>). Para el ejemplo cIV, esta capa (ZnO-Al) es de óxido de zinc dopada con aluminio (4% en peso).

25 La capa de plata (4) en los tres ejemplos es de 120 mg/m<sup>2</sup>.

30 La capa barrera (5) es respectivamente de óxido mixto de titanio circonio (TiZrOx) para el ejemplo cII, y de óxido mixto de titanio y de niobio (TiNbOx) para el ejemplo cIII, y de óxido de titanio sub-oxidado solo (TiOx) para el ejemplo cIV. Todas las capas barreras (5) son depositadas en atmósfera de argón.

En los ejemplos cII y cIV, una capa de óxido de zinc dopada al 10% de óxido de estaño (6) está superpuesto a la capa barrera (5).

35 La capa dieléctrica más gruesa (9) está constituida de óxido mixto de zinc y de estaño al 50% en peso (ZSO<sub>5</sub>) para los tres ejemplos.

40 La capa superficial (7) es de misma naturaleza que la capa (2), TiZrOx o TiNbOx, y está depositada en las mismas condiciones de atmósfera (argón solo o argón con 5% de oxígeno).

Los grosores de las capas son reportados en la tabla siguiente. Los grosores son dados en Angstroms.

	8	2	3	4	5	6	9	7
	ZSO <sub>5</sub>	TiZrOx (Ar)	ZSO <sub>9</sub> ZnO-Al	Ag mg/m <sup>2</sup>	TiZrOx (Ar)	ZSO <sub>9</sub>	ZSO <sub>5</sub>	TiZrOx (Ar)
		TiNbOx (ArO <sub>2</sub> )			TiNbOx (Ar)			TiNbOx (ArO <sub>2</sub> )
		TiZrOx (ArO <sub>2</sub> )			TiOx(Ar)			TiZrOx (ArO <sub>2</sub> )
cII	180	100	80	120	50	80	235	60
cIII	250	80	-	120	50	-	300	60
cIV	180	100	80	120	50	80	200	100

45 Las mediciones de las propiedades de estos tres ejemplos comparativos son dados como anteriormente comparando los valores sin tratamiento térmico y después de este tratamiento. Las mediciones son realizadas para un acristalamiento aislante que comprende, como anteriormente, una hoja de cristal de 4 mm espaciada de 16 mm de la hoja que lleva el sistema de capas. Las capas están sobre la cara en posición 3 contando desde el exterior del acristalamiento.

	sin tratamiento	después del tratamiento	diferencia
Tv	76,9	78,6	1,7
Re	11,6	11,8	0,2
Ri	11,3	11,6	0,3

En	0,062	0,044	-0,018
----	-------	-------	--------

cII	sin tratamiento			después del tratamiento			ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
T	90,2	-3,7	3,8	91,0	-2,7	2,7	1,7
Re	40,7	-1,6	-4,9	41,1	-0,5	-7,1	2,5
Ri	40,3	0,5	-5,6	40,8	0,4	-5,6	0,5
cIII	sin tratamiento			después del tratamiento			diferencia
Tv	75,0			75,2			0,2
Re	12,9			13,3			0,4
Ri	11,8			12,1			0,3
En	0,08			0,055			-0,025

cIII	sin tratamiento			después del tratamiento			ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
T	89,3	-2,7	2,5	89,4	-1,0	3,4	1,9
Re	42,9	-2,5	-8,2	43,5	-3,2	-8,3	0,8
Ri	41,1	-1,2	-6,9	41,7	-1,7	-7,17	1,3
cIV	sin tratamiento			después del tratamiento			diferencia
Tv	78,2			79,0			0,8
Re	11,5			11,6			0,1
Ri	11,9			12,0			0,1
En	0,047			0,047			0

5

cIV	sin tratamiento			después del tratamiento			ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
T	90,8	-3,1	2,8	91,2	-2,3	3,3	1,0
Re	40,6	0,6	-4,5	40,7	0,3	-4,4	0,4
Ri	41,3	-0,1	-6,8	41,4	-0,3	-7,2	0,4

10

Los ensayos muestran una gran estabilidad de las propiedades ópticas de los sistemas que no comprenden capas superficiales sub-oxidadas, es decir las capas 7 depositadas en una atmósfera oxidante. Los sistemas cIII y cIV responden ambos a esta condición. Por el contrario, el ejemplo cII que comprende una capa superficial depositada en una atmósfera no oxidante es sensible a la prueba del tratamiento térmico. Este ejemplo es tanto más sensible que comprende además una capa barrera 2, que se deposita también en atmósfera no oxidante, y que es susceptible de modificarse durante el tratamiento térmico.

15

A los ensayos anteriores llevados a cabo en instalaciones de depósito pilotos, han sucedido unos ensayos sobre líneas industriales para verificar la estabilidad de los resultados obtenidos anteriormente. En todos estos ensayos comparativos, el sistema de capas representado esquemáticamente en la figura 3 es el siguiente:

2	3	4	5	6	9	7
ZSO <sub>5</sub>	ZSO <sub>9</sub>	Ag	ZnO-Al	ZSO <sub>9</sub>	ZSO <sub>5</sub>	TiZrOx
250	100	120mg/m <sup>2</sup>		100	250	

20

Se realizan seis series de productos comparativos referenciados cV a cX, cuyas únicas diferencias se refieren al grosor de la capa barrera 5 y la de la capa superficial 7. Los grosores en cuestión están en Angstrom:

	cV	cVI	cVII	cVIII	cIX	cX
ZnO-Al	30	15	60	23	94	23
TiZrOx	63	63	63	35	35	17,5

Llevar como anteriormente en los acristalamientos aislantes constituidos, a los resultados siguientes:

cV	sin tratamiento	después del tratamiento	diferencia
Tv	79,3	80,5	-1,2
Re	12,5	12,7	0,2
Ri	12,9	12,9	0
TIR	0,076	0,057	0,019
R Ω/□	6,73	4,44	2,29

25

cV	sin tratamiento			después del tratamiento			ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	

ES 2 720 624 T3

T	91,3	-1,7	2,7	91,9	-1,5	2,6	0,6
Re	42,1	-2,6	-4,5	42,6	-2,5	-5,4	1,0
Ri	42,8	-3,4	-5,7	42,9	-3,0	-6,5	0,9
cVI	sin tratamiento			después del tratamiento			diferencia
Tv	79,4			80,3			-0,9
Re	12,2			12,6			-0,4
Ri	12,4			12,6			-0,2
TIR	0,07			0,054			0,016
R Ω/□	5,52			5,43			0,09

cVI	sin tratamiento			después del tratamiento			ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
T	91,4	-1,9	2,6	91,8	-1,5	2,7	0,6
Re	41,7	-2,2	-4,7	42,3	-2,4	-5,4	0,9
Ri	42,1	-3,0	-6,2	42,5	-2,6	-6,9	0,9
cVII	sin tratamiento			después del tratamiento			diferencia
Tv	78,7			77,5			1,2
Re	12,7			12,8			-0,1
Ri	13,4			13,8			-0,4
TIR	0,071			0,065			0,006
R Ω/□	5,63			5,4			0,23

cVII	sin tratamiento			después del tratamiento			ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
T	91,0	-2,1	3,4	90,5	-1,1	3,1	1,1
Re	42,6	-2,1	-6,9	42,7	-2,2	-6,4	0,5
Ri	43,6	-3,0	-7,4	44,2	-3,2	-7,9	0,8

cVIII	sin tratamiento			después del tratamiento			diferencia
Tv	79,3			80,4			-1,1
Re	12,4			12,6			-0,2
Ri	12,8			13,0			-0,2
TIR	0,064			0,055			0,009
R Ω/□	5,11			4,33			0,78

cVIII	sin tratamiento			después del tratamiento			ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
T	91,3	-2,1	3,2	91,8	-1,7	3,1	0,7
Re	42,1	-2,0	-6,0	42,3	-2,1	-6,4	0,5
Ri	42,8	-2,8	-7,0	43,1	-2,7	-7,4	0,5

cIX	sin tratamiento			después del tratamiento			diferencia
Tv	76,8			76,5			0,3
Re	14,6			14,7			-0,1
Ri	15,8			16,0			-0,2
TIR	0,067			0,068			-0,001
R Ω/□	5,64			5,6			0,04

cIX	sin tratamiento			después del tratamiento			ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
T	90,1	-1,9	4,4	90,0	-1,0	3,8	1,0
Re	45,3	-2,6	-8,6	45,4	-3,0	-7,0	1,7
Ri	47,0	-3,6	-7,6	47,3	-3,8	-7,3	0,5

cX	sin tratamiento			después del tratamiento			diferencia
Tv	79,1			80,0			-0,9
Re	12,5			12,9			-0,4
Ri	13,1			13,3			-0,2
TIR	0,058			0,058			0
R Ω/□	5,06			4,34			0,72

cX	sin tratamiento			después del tratamiento			ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
T	91,2	-2,1	3,4	91,6	-1,6	3,3	0,7
Re	42,2	-1,9	-6,5	42,9	-2,2	-6,7	0,8

10

# ES 2 720 624 T3

Ri	43,2	-2,8	-7,3	43,6	-2,6	-7,8	0,7
----	------	------	------	------	------	------	-----

## REIVINDICACIONES

1. Acristalamiento esencialmente transparente que comprende un sistema de capas delgadas depositadas al vacío con magnetrón y que presenta unas propiedades antisolares y/o de baja emisión conferidas en particular por al menos una capa que refleja los infrarrojos a base de plata, capa recubierta de una capa barrera a base de óxido de titanio depositada en atmósfera ligeramente oxidante, que comprende como capa superficial una capa a base de óxido de titanio y de al menos otro óxido metálico de dureza elevada del grupo que comprende:  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ , acristalamiento tal que sometido a un tratamiento térmico posterior al depósito del sistema de capas al menos a  $550^\circ C$  durante 5 minutos, las características colorimétricas de transmisión luminosa ( $T_v$ ) de reflexión del lado de la capa (Re) y del lado del cristal (Ri) son tales como en las coordenadas CIELAB para  $10^\circ$ , las variaciones observadas satisfacen a la relación:

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

para cada una de las transmisiones y reflexiones.

2. Acristalamiento según la reivindicación 1, en el que las variaciones observadas para la reflexión del lado capa (Re) satisfacen a la relación:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \leq 1.$$

3. Acristalamiento según la reivindicación 2, en el que las características colorimétricas en reflexión del lado cristal (Ri) como aquella en transmisión satisfacen a la misma condición:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \leq 1.$$

4. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el óxido de titanio representa al menos un 40% en peso de la capa superficial.

5. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa superficial contiene también unos óxidos de lantánidos presentes habitualmente con los óxidos adicionales considerados, encontrándose estos óxidos en proporción que no superan un 5% en peso del conjunto de los óxidos de la capa superficial.

6. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que, a parte del óxido de titanio, la capa superficial contiene óxido de circonio a razón del 15 al 50% en peso.

7. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa superficial a base de óxido de titanio presenta un grosor que no es inferior a 3 nm.

8. Acristalamiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la capa superficial a base de óxido de titanio presenta un grosor que no es superior a 35 nm.

9. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el o los óxidos metálicos de la capa superficial a parte del óxido de titanio, representan al menos un 5% en peso del conjunto de la capa, y preferentemente al menos un 10% en peso.

10. Acristalamiento según la reivindicación 1, en el que la capa o las capas barreras son a base de óxido mixto de titanio y de un óxido de circonio, niobio, aluminio, tántalo.

11. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende además de la capa superficial al menos una capa funcional a base de plata y un conjunto de capas dieléctricas dispuestas entre el sustrato y la primera capa de plata, llegado el caso, entre cada capa de plata, y por encima de la capa de plata más distante del sustrato.

12. Acristalamiento según la reivindicación 11, que comprende una, dos o tres capas de plata, cada una de un grosor de 7 a 20nm.

13. Acristalamiento según la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en el que la o las capas de plata están depositadas sobre una capa a base de óxido de zinc eventualmente dopada con estaño, o de Al, o de Ga.

Fig. 1

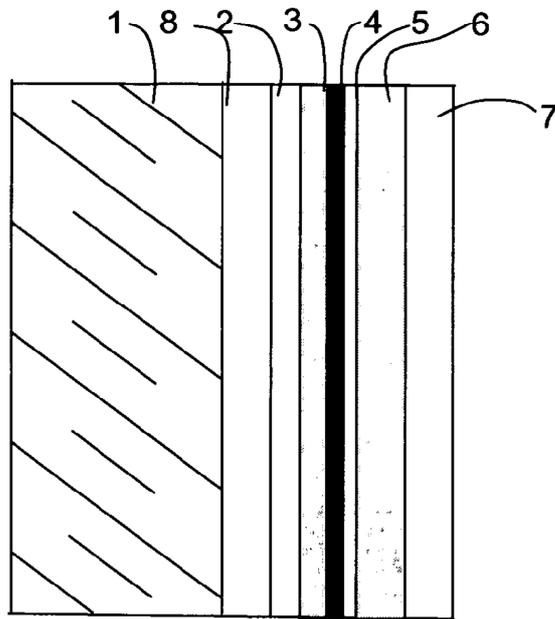


Fig. 2

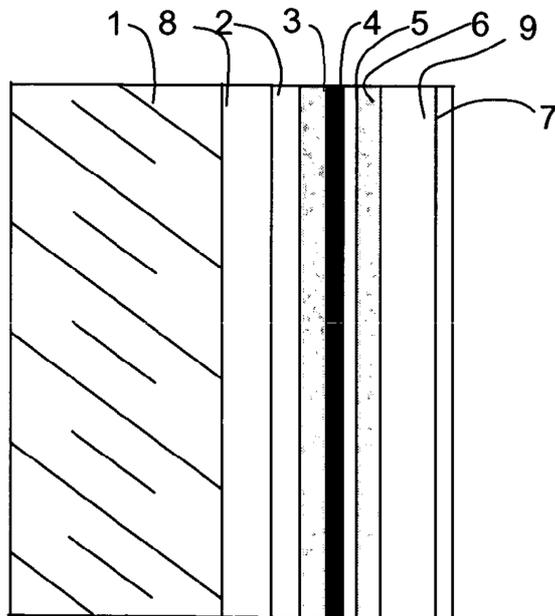


Fig. 3

