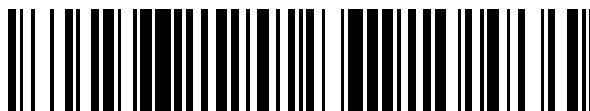


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 698**

51 Int. Cl.:

C03C 17/22 (2006.01)

C03C 17/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2015 PCT/FR2015/053727**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2016 WO16102892**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2015 E 15825618 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 3237347**

54 Título: **Acrilamiento que comprende una capa protectora superior a base de carbono hidrogenado**

30 Prioridad:

23.12.2014 FR 1463247

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

08.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BROSSARD, SOPHIE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 726 698 T3

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

DESCRIPCIÓN

Acristalamiento que comprende una capa protectora superior a base de carbono hidrogenado

5 La invención se refiere a un material y un procedimiento de obtención de un material, tal como un acristalamiento, que comprende un sustrato transparente revestido con un apilamiento de capas delgadas que actúan sobre la radiación infrarroja que comprende al menos una capa funcional.

Los materiales que comprenden apilamientos que actúan sobre la radiación infrarroja se usan en los acristalamientos llamados de "control solar" dirigidos a reducir la cantidad de energía solar que entra y/o en acristalamientos llamados de "baja emisividad" dirigidos a reducir la cantidad de energía disipada hacia el exterior de un edificio o de un vehículo.

10 Las capas funcionales se depositan entre revestimientos de materiales dieléctricos que generalmente comprenden varias capas dieléctricas que permiten ajustar las propiedades ópticas del apilamiento.

15 La resistencia mecánica de estos apilamientos complejos es a menudo insuficiente y esto, con mayor razón, cuando las capas funcionales son capas metálicas a base de plata (o capas de plata). Esta débil resistencia se traduce por la aparición a corto plazo de defectos, tales como rayones, incluso el desgarramiento total o parcial del apilamiento durante su uso en condiciones normales. Todos los defectos o rayones son susceptibles de afectar no sólo la estética del sustrato revestido sino también sus niveles de rendimiento ópticos y energéticos.

Las capas protectoras superiores se utilizan convencionalmente para varios propósitos, en particular para mejorar la resistencia al rayado, la resistencia a la corrosión en húmedo y la resistencia a los tratamientos térmicos a alta temperatura.

20 En el caso de acristalamientos de "control solar" o de "baja emisividad", el objetivo es generalmente no aumentar significativamente la absorción en la región visible. Esta restricción debe tenerse en cuenta en la elección de materiales que constituyan el apilamiento y en particular las capas protectoras superiores.

Se conocen, por ejemplo, capas protectoras superiores de óxido de titanio o de óxido mixto de cinc y estaño. Estas capas protectoras superiores son poco absorbentes. Sin embargo, los sustratos revestidos de dichas capas no presentan una resistencia satisfactoria al rayado.

25 También se conoce la utilización de las capas de carbono en forma de grafito o amorfas para mejorar la resistencia al rayado.

30 Las capas de carbono amorfo llamadas "DLC" ("Diamond-Like-Carbon") comprenden átomos de carbono en una mezcla de estados de hibridación sp^2 y sp^3 . Dichas capas no pueden depositarse por un proceso magnetrón convencional. Generalmente se obtienen por deposición química en fase de vapor asistida por plasma (PECVD), por ablación láser, por pulverización por arco o por deposición por haces de iones.

El documento US2003/0143401 divulga un acristalamiento que comprende una capa temporal de protección superior de carbono.

35 Las capas de carbono llamadas "grafito" comprenden átomos de carbono esencialmente en un estado de hibridación sp^2 . Dichas capas aumentan considerablemente la absorción en la región visible y la región infrarroja del material que las comprende. Por consiguiente, estas capas se usan ya sea como capas protectoras temporales o en espesores bajos, del orden de un nanómetro.

Cuando las capas de carbono grafito se usan como capa protectora temporal, pueden eliminarse durante un proceso térmico, por oxidación en dióxido de carbono. La absorción residual después del tratamiento térmico es mínima.

40 Cuando las capas de carbono de grafito se usan en espesores del orden de un nanómetro, la mejora en la resistencia al rayado puede ser insuficiente.

Existe necesidad de mejorar la resistencia al rayado de los sustratos revestidos con un apilamiento que actúa sobre la radiación infrarroja sin modificar las propiedades ópticas, tales como la absorción en la región visible.

45 El solicitante ha descubierto, sorprendentemente, que la utilización como capa protectora superior de una capa de carbono hidrogenado, en el seno de la cual los átomos de carbono que forman los enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno están esencialmente en un estado de hibridación sp^2 , permiten mejorar considerablemente la resistencia al rayado sin modificar las propiedades de absorción y esto, incluso cuando el espesor de la capa de carbono hidrogenado es mayor a 10 nm.

La invención se refiere a un material que comprende un sustrato transparente revestido de un apilamiento que actúa sobre la radiación infrarroja que comprende:

50 - al menos una capa funcional y

- al menos una capa protectora superior depositada sobre al menos una parte de la capa funcional,

caracterizado porque la capa protectora superior es una capa de carbono hidrogenado en el seno de la cual los átomos de carbono forman enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno y están esencialmente en un estado de hibridación sp^2 .

5 La capa de carbono obtenida según este procedimiento comprende átomos de carbono que forman enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno esencialmente en un estado de hibridación sp^2 .

La capa de carbono hidrogenado comprende carbono e hidrógeno. Estos elementos se enlazan entre sí por enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno. Según la invención, los átomos de carbono de la capa de carbono hidrogenado que forman enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno están esencialmente en un estado de hibridación sp^2 . Se
10 considera que los átomos de carbono de la capa están esencialmente en un estado de hibridación sp^2 . Cuando al menos el 80%, al menos el 90%, incluso al menos el 100%, de los átomos de carbono están en un estado de hibridación sp^2 . La hibridación de los átomos de carbono puede caracterizarse por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La capa de carbono según la invención difiere por esta característica de las capas DLC que son capas de carbono amorfo opcionalmente hidrogenado que comprende átomos de carbono en una mezcla de estados de hibridación sp^2 y sp^3 , con preferencia esencialmente sp^3 . Los átomos de carbono que forman los enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno no están esencialmente en un estado de hibridación sp^2 .
15

La capa protectora de carbono hidrogenado según la invención puede obtenerse por pulverización catódica asistida por campo magnético, por ejemplo usando un objetivo de grafito. La atmósfera en la cámara de deposición comprende un gas neutro, preferentemente argón, y un hidrocarburo. El hidrocarburo puede elegirse entre metano o acetileno.
20

Las cantidades de hidrógeno presentes en la capa de carbono hidrogenado pueden determinarse por un análisis de detección de retroceso elástico llamado ERDA ("Elastic Recoil Detection Analysis"). Este método permite determinar las cantidades de hidrógeno presentes por unidad de superficie de área analizada. Los resultados obtenidos corresponden al número de átomos de hidrógeno por cm^2 .

25 Se considera según la invención que una capa de carbono está hidrogenada cuando comprende al menos 10% de átomos de hidrógeno con respecto al número total de átomos de carbono y de hidrógeno en la capa de carbono hidrogenado.

Según realizaciones ventajosas, la capa de carbono hidrogenado según la invención presenta, en orden creciente de preferencia, al menos 20%, al menos 25%, al menos 30% de átomos de hidrógeno, con respecto al total de números de átomos de carbono e hidrógeno en la capa de carbono hidrogenado.
30

Otros métodos analíticos espectroscópicos pueden usarse para mostrar que la capa de carbono esta hidrogenada y para cuantificar las cantidades de hidrógeno, tales como la espectroscopia llamada "FRES" ("Forward Recoil Elastic Scattering").

35 Es posible variar las cantidades de hidrógeno en la capa de carbono hidrogenado ajustando las proporciones de hidrocarburo en la atmósfera de la cámara de deposición. Por ejemplo, una atmósfera que comprende argón y 5% en volumen de metano o acetileno con respecto al volumen de argón, permite obtener una capa de carbono hidrogenado que comprende al menos 20% de átomos de hidrógeno con respecto al número total de átomos de carbono e hidrógeno en la capa de carbono hidrogenado. Una atmósfera que contiene argón y 10% en volumen de metano con respecto al volumen de argón permite obtener una capa de carbono hidrogenado que comprende al menos 30% de átomos de hidrógeno con respecto al número total de átomos de carbono e hidrógeno en la capa de carbono hidrogenado.
40

Una capa de carbono no hidrogenado, es decir que no se ha obtenido al agregar deliberadamente un hidrocarburo a la atmósfera de deposición comprende aún así átomos de hidrógeno en superficie. Como medida de comparación, una capa de carbono no hidrogenado comprende menos del 10% de átomos de hidrógeno con respecto al número total de átomos de carbono e hidrógeno, medidos por ERDA.
45

La capa protectora superior tiene un espesor:

- mayor o igual a 1 nm, mayor o igual a 5 nm, mayor o igual a 7 nm o mayor o igual a 10nm, y/o

- menor o igual a 50 nm, menor o igual a 30 nm o menor o igual a 20 nm.

50 Según una realización del material según la invención, la capa de carbono hidrogenado tiene un espesor de al menos 1nm y comprende al menos 34% de átomos de hidrógeno con respecto al número total de átomos de carbono e hidrógeno.

Según otra realización del material según la invención, la capa de carbono hidrogenado tiene un espesor mayor a o igual a 10 nm y comprende al menos 27% de átomos de hidrógeno con respecto al número total de átomos de carbono

e hidrógeno.

La capa de carbono hidrogenado presenta preferentemente un índice de refracción inferior a 2,0 o de menos de 1,8, medido a la longitud de onda de 550 nm.

5 Las capas de carbono hidrogenado son mucho menos absorbentes que las capas de carbono no hidrogenado. Estas capas de carbono hidrogenado no deben ser necesariamente eliminadas por tratamiento térmico y pueden presentar espesores más importantes. En efecto, las capas de carbono hidrogenado no modifican significativamente la absorción del material incluso cuando presentan espesores superiores a 10 nm. Estas capas protectoras superiores contribuyen a una mejora muy significativa de la resistencia al rayado, en comparación con las capas protectoras delgadas convencionales permanentes, es decir capas no destinadas a ser eliminadas, a base de dióxido de titanio (TiO₂), de óxido mixto de cinc y estaño (SnZnO_x) o de carbono grafito no hidrogenado.

10 Existe una sinergia relacionada con el uso de una capa de carbono que es a la vez gruesa, en particular del orden de 10 nm, e hidrogenado. Esta sinergia se traduce en la obtención de una mejor resistencia al rayado que la obtenida con una capa fina de carbono hidrogenado o una capa gruesa de carbono hidrogenado.

15 La variación en la absorción de luz en la región visible Δ_{abs} , provocada por la capa protectora superior es menor al 10%, de preferencia menor al 5% y mejor aún menor al 2%. La variación se obtiene al medir la absorción luminosa de un sustrato revestido de un apilamiento que no comprende una capa protectora superior (Abs. ref.) y de un mismo sustrato revestido que comprende la capa protectora superior (Abs. Inv.) y después llevar a cabo el siguiente cálculo: $\Delta_{abs} = (Abs. ref. - Abs. Inv.)$.

20 Los materiales según la invención, cuando las aplicaciones lo requieren, pueden presentar, en la región visible, una alta transmisión luminosa y una baja absorción luminosa. Para estas aplicaciones, la absorción luminosa en la región visible del material puede ser menor al 15%, de preferencia menor al 10% y mejor aún menor al 8%.

25 Todas las características luminosas presentadas en la presente descripción se obtienen según los principios y métodos descritos en la norma europea EN 410 relacionada con la determinación de las características luminosas y solares de los acristalamientos utilizados en el vidrio para la construcción. Por Abs, se entiende en el sentido de la presente descripción, la absorción en incidencia normal, bajo el iluminante D65, con un campo de visión de 2°.

El uso de una capa protectora superior que presenta a la vez un índice de hidrogenación elevado y un espesor importante conduce a excelentes propiedades de resistencia al rayado, manteniendo la absorción en la región visible baja.

30 El apilamiento se deposita mediante pulverización catódica asistida por campo magnético (proceso magnetrón) Según esta modalidad ventajosa, todas las capas del apilamiento se depositan por pulverización catódica asistida por campo magnético.

A menos que se diga lo contrario, los espesores referidos en el presente documento son espesores físicos y las capas son capas delgadas. Se entiende por capa delgada, una capa que presenta un espesor comprendido entre 0,1 nm y 100 micrómetros.

35 En toda la descripción, el sustrato según la invención se considera colocado horizontalmente. El apilamiento de capas delgadas se deposita sobre el sustrato. El significado de las expresiones "sobre" y "debajo" e "inferior" y "superior" se considera con respecto a esta orientación. A menos que se estipule específicamente, las expresiones "encima" y "debajo" no significan necesariamente que dos capas y/o revestimientos se colocan en contacto entre sí. Cuando se especifica que una capa se deposita "en contacto" con otra capa o con un revestimiento, esto significa que ahí no puede haber una o más capas intercaladas entre esas dos capas.

La capa funcional se elige preferentemente entre:

- una capa funcional metálica de plata o de una aleación de metal que contiene plata,
- una capa funcional metálica de niobio,
- una capa funcional metálica de nitruro de niobio.

45 Las capas funcionales de preferencia son capas funcionales metálicas de plata.

Una capa funcional metálica de plata comprende al menos 95,0%, preferentemente al menos 96,5% y mejor aún al menos 98,0% en peso de plata, con respecto al peso de la capa funcional. Preferentemente, la capa funcional metálica de plata comprende menos del 1,0% en peso de metales distintos de la plata, con respecto al peso de la capa funcional metálica de plata.

50 El espesor de las capas funcionales de plata, en orden creciente preferentemente, es de 5 a 20 nm, de 8 a 15 nm.

Preferentemente, el apilamiento comprende al menos una capa funcional, al menos dos revestimientos de materiales

dieléctricos, cada revestimiento comprende al menos una capa dieléctrica, de modo que cada capa funcional metálica se coloque entre dos revestimientos de materiales dieléctricos.

Las capas dieléctricas de los revestimientos de materiales dieléctricos presentan las siguientes características, solas o en combinación:

- 5 - se depositan por pulverización catódica asistida por campo magnético,
- se eligen entre las capas dieléctricas que tienen una función de barrera,
- se eligen entre los óxidos o nitruros de uno o más elementos elegidos entre titanio, silicio, aluminio, estaño y cinc,
- tienen un espesor mayor de 5 nm, preferentemente comprendido entre 8 y 35 nm.

10 Por capas dieléctricas que tienen una función de barrera se entiende una capa de un material apto para formar una barrera a la difusión del oxígeno y al agua a alta temperatura, proveniente de la atmósfera ambiente o de un sustrato transparente, hacia una capa funcional. Las capas dieléctricas que tienen una función de barrera pueden ser de compuestos de silicio elegidos entre los óxidos, tal como SiO_2 , los nitruros de silicio Si_3N_4 y los oxinitruros SiO_xN_y , opcionalmente dopados usando al menos otro elemento, como el aluminio, a base de nitruros de aluminio AlN o de óxido de cinc y estaño.

15 Según una realización ventajosa, el apilamiento comprende una capa dieléctrica de nitruro de silicio y/o de aluminio situada encima de al menos una parte de la capa funcional y debajo de la capa protectora superior. La capa dieléctrica de nitruro de silicio y/o de aluminio tiene un espesor:

- menor o igual a 100 nm, menor o igual a 50 nm o menor o igual a 40 nm, y/o
- mayor o igual a 15 nm, mayor o igual a 20 nm o mayor o igual a 25 nm.

20 La capa dieléctrica de nitruro de silicio y/o de aluminio preferentemente está en contacto con la capa protectora superior.

La capa protectora superior preferentemente es la última capa del apilamiento, es decir la capa más alejada del sustrato revestido del apilamiento.

25 Los apilamientos pueden comprender además capas de bloqueo, cuya función es proteger las capas funcionales al evitar una posible degradación relacionada con la deposición de un revestimiento de materiales dieléctricos o relacionada con un tratamiento térmico. Según una realización, el apilamiento comprende al menos una capa de bloqueo situada debajo y en contacto con una capa funcional metálica de plata y/o al menos una capa de bloqueo situada encima y en contacto con una capa funcional metálica de plata.

30 Entre las capas de bloqueo convencionalmente utilizadas, en particular cuando la capa funcional es una capa metálica de plata, se pueden citar las capas de bloqueo a base de un metal elegido entre niobio Nb, tántalo Ta, titanio Ti, cromo Cr o níquel Ni o de una aleación obtenida a partir de al menos dos de estos metales, en especial de una aleación de níquel y cromo (NiCr).

El espesor de cada capa de bloqueo es preferentemente:

- de al menos 0,5 nm o de al menos 0,8 nm y/o
- 35 - como máximo de 5,0 nm o como máximo de 2,0 nm.

Un ejemplo de un apilamiento conveniente según la invención comprende:

- un revestimiento de materiales dieléctricos situados debajo de la capa funcional metálica de plata, pudiendo comprender el revestimiento al menos una capa de nitruro de silicio y/o de aluminio y una capa de óxido de cinc,
- opcionalmente una capa de bloqueo,
- 40 - una capa funcional metálica de plata,
- opcionalmente una capa de bloqueo,
- un revestimiento de materiales dieléctricos situados encima de la capa funcional metálica de plata, pudiendo comprender el revestimiento una capa de nitruro de silicio y/o de aluminio,
- una capa de protección superior.

45 Los sustratos transparentes según la invención son preferentemente de un material mineral rígido, tal como de vidrio, en especial sílico-sódico-cálcico, u orgánicos a base de polímeros (hecho de polímeros).

Los sustratos orgánicos transparentes según la invención también pueden ser de polímeros y son rígidos o flexibles. Ejemplos de polímeros los cuales convenientes según la invención comprenden, en especial:

- poliésteres tales como tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT) o naftalato de polietileno (PEN);
- 5 - poliacrilatos, tales como polimetacrilato de metilo (PMMA);
- policarbonatos;
- poliuretanos;
- poliamidas;
- poliimidas;
- 10 - polímeros fluorados tal como fluoroésteres, tales como etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), polifluoruro de vinilideno (PVDF), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), etileno-clorotrifluoroetileno (ECTFE) o copolímeros fluorados de etileno-propileno (FEP);
- resinas fotorreticulables y/o fotopolimerizables, tales como las resinas de tioleno, poliuretano, uretano-acrilato, poliéster-acrilato, y
- 15 - politiuretanos

El espesor del sustrato varía en general entre 0,5 mm y 19 mm. El espesor del sustrato preferentemente es inferior o igual a 6 mm, incluso de 4 mm.

- El material según la invención puede no estar tratado térmicamente pero puede estar destinado a someterse a un tratamiento térmico de alta temperatura elegido entre un recocido, por ejemplo un recocido instantáneo, tal como un recocido por láser o llama, un templado y/o un abombado. La ejecución o no de un tratamiento térmico en un material según la invención dependerá de la aplicación a la se destina dicho material. Las propiedades del material según la invención, demostradas aquí, particularmente la resistencia al rayado, son independientes de cualquier tratamiento térmico.
- 20

- El sustrato revestido del apilamiento puede ser un vidrio abombado o no abombado y/o templado o no templado. Se dice que puede templarse y/o abombarse.
- 25

El material puede estar en forma de un acristalamiento monolítico, un acristalamiento laminado o un acristalamiento múltiple, en particular un acristalamiento doble o un acristalamiento triple.

- La invención también se refiere a un procedimiento de preparación de un material que comprende un sustrato transparente revestido de un apilamiento que actúa sobre la radiación infrarroja según el cual se deposita por pulverización catódica asistida por campo magnético, partiendo del sustrato transparente:
- 30

- al menos una capa funcional y
- al menos una capa protectora superior depositada encima de al menos una parte de la capa funcional,

caracterizado por que la capa protectora superior es una capa de carbono hidrogenado obtenido al pulverizar un objetivo de carbono, preferentemente un objetivo de grafito, en una atmósfera reactiva que comprende hidrocarburo.

- 35 La atmósfera reactiva puede comprender un hidrocarburo seleccionado entre metano y acetileno. La atmósfera reactiva puede comprender argón.

Según realizaciones de la invención, la atmósfera comprende al menos 5% o al menos 10% en volumen de metano con respecto al volumen de argón.

- 40 Según las modalidades de la invención, la atmósfera comprende como máximo 25% o como máximo 20% en volumen del metano con respecto al volumen de argón.

Por último, la invención se refiere a la utilización de un material como se ha descrito anteriormente para fabricar un acristalamiento. Por ejemplo, puede ser un acristalamiento de un edificio o de un vehículo.

Ejemplos

- 45 Los apilamientos de capas delgadas definidas a continuación se depositan sobre sustratos de vidrio sódico-cálcicos transparente con un espesor de 4mm.

Para estos ejemplos, las condiciones para la deposición de las capas depositadas por pulverización (pulverización

denominada "catódica por magnetrón") se resumen en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1	Objetivos empleados	Presión de deposición	Gases	Índice*
Si ₃ N ₄	Si:Al (92:8% en peso)	8×10 ⁻³ mbares	Ar 47% - N ₂ 53%	2,00
AZO	Zn:Al (2% en peso)	1,5×10 ⁻³ mbares	Ar 91% - O ₂ 9%	1,90
Ag	Ag	8×10 ⁻³ mbares	Ar 100%	-
NiCr	Ni:Cr (80:20% at.)	2×10 ⁻³ mbares	Ar 100%	-
TiO ₂	TiO _x	1,5×10 ⁻³ mbares	Ar 88% - O ₂ 12%	2,32
C	Grafito	1,5×10 ⁻³ mbares	Ar 100%	2,25
C:H 5%	Grafito	1,5×10 ⁻³ mbares	Ar 95% - CH ₄ 5%	1,70
C:H 10%	Grafito	1,5×10 ⁻³ mbares	Ar 90% - CH ₄ 10%	1,70

at.: atómico; *: a 550 nm

5 Las capas de carbono no hidrogenado, indicadas por "C", se obtienen sin inyección de metano en atmósfera de argón durante la deposición de dicha capa.

Las capas de carbono hidrogenado, indicadas por "C:H X%", se obtienen con inyección de metano en atmósfera de argón durante la deposición de dicha capa. X representa el porcentaje de volumen de metano agregado al argón. Los porcentajes estudiados son 5% y 10% en volumen con respecto al volumen del argón.

I. Determinación de las cantidades de hidrógeno en las capas protectoras

10 El contenido en hidrógeno de las capas de carbono hidrogenado depositadas sobre una capa inferior de Si₃N₄ se ha determinado por la técnica de ERDA ("Elastic Recoil Detection Analysis"). Estos análisis permiten determinar la cantidad de hidrógeno presente en las capas. Las concentraciones corresponden al número de átomos por cm² de superficie analizada.

15 El valor dado para el hidrógeno, n° de H, medido por ERDA, corresponde para estas pruebas al número total de átomos de hidrógeno presentes en un volumen de un cm² de una capa protectora de aproximadamente 100 nm de espesor.

El valor dado para la concentración de (C+H), n° de (C+H), corresponde al número total de átomos de carbono e hidrógeno presentes en un volumen de un cm² de una capa protectora de aproximadamente 100 nm de espesor. Este valor se estima a partir de la densidad teórica del carbono de 2,25 g/cm³ y por cuantificación de los espectros de ERDA en virtud de simulaciones.

20 Por último, para liberarse del espesor de la capa protectora depositada, la relación del número total de átomos de hidrógeno por cm² de superficie analizada, medida por ERDA, al espesor de la capa se calcula y corresponde a la relación H/Espesor con el espesor seleccionado en nm.

Capa protectora	Espesor: (nm)	Concentración		H/(C + H)	Relación H/Espesor
		n° de H*	n° de (C+H)		
C = no hidrogenado	100	90±5 x 10 ¹⁵	1000 x 10 ¹⁵	9%	0,9 x 10 ¹⁵
C:H 5% = 5% hidrogenado	110	297±15 x 10 ¹⁵	1100 x 10 ¹⁵	27%	2,7 x 10 ¹⁵
C:H 10% = 10% hidrogenado	125	425±20 x 10 ¹⁵	1250 x 10 ¹⁵	34%	3,4 x 10 ¹⁵

II. Propiedades ópticas y mecánicas

25 La tabla a continuación lista los materiales y los espesores físicos en nanómetros (salvo otras indicaciones) de cada capa que constituye el apilamiento desprovisto de la capa protectora en función de sus posiciones con respecto al sustrato que lleva el apilamiento.

Apilamiento sin capa protectora		Espesores:
Revestimiento a base de materiales dieléctricos	Si ₃ N ₄	30
	AZO	5
Capa de bloqueo BO	NiCr	0,5
Capa funcional	Ag	10
Revestimiento a base de materiales dieléctricos	AZO	5
	Si ₃ N ₄	30
Sustrato (mm)	vidrio	4

Se han ensayado los materiales que comprenden las capas protectoras definidas anteriormente. La tabla precisa los espesores físicos en nanómetros.

Material	Cp. 1	Cp. 2	Cp. 3	ln. 1	ln. 2	ln. 3	ln. 4	ln. 5	ln. 6
Capas protectoras									
- C	1	1	10	-	-	-	-	-	-
- C:H 5%	-	-	-	1	-	1	-	10	-
- C:H 10%	-	-	-	-	1	-	1	-	10
- TiO _x	2	-	-	2	2	-	-	-	-
Pila sin capa protectora									
Sustrato									

- 5 Para cada uno de estos materiales, se midió la absorción de luz en la región visible según el iluminante D65 a 10° del observador. Finalmente, todos fueron sometidos a la prueba de rayado de Erichsen (EST), que consiste en aplicar una fuerza a la muestra, en newtons, utilizando una punta (punta Van Laar, bola de acero). En función de la resistencia al rayado del apilamiento, se pueden obtener diferentes tipos de rayado: continuos, discontinuos, anchos, estrechos, etc.

- 10 La puntuación EST oscila entre 0 y 1: siendo 0 la mejor y 1 la peor. Esta puntuación se calculó a partir de la anchura de rayado EST a 0,7 N, medida en 3 puntos distintos usando un microscopio óptico. La fórmula para calcular esta puntuación S es la siguiente: $S = \frac{L - L_{min}}{L_{max} - L_{min}}$

L es la anchura media de rayado de la muestra considerada, L_{min} la de la muestra que da la anchura de rayado más pequeña y L_{max} la mayor.

Material	Cp. 1	Cp. 2	Cp. 3	ln. 1	ln. 2	ln. 3	ln. 4	ln. 5	ln. 6
Absorción (%)	7-8	7-8	22-23	7-8	7-8	7-8	7-8	7-8	7-8
Anchura de rayado, 0,7 N	1,2	1	0,5	0,8	1,2	1,2	0,5	0,2	0,1
Puntuación EST	1,00	0,82	0,36	0,64	1,00	1,00	0,36	0,09	0,00

- 15 La absorción de las capas de carbono hidrogenado es muy reducida con respecto a la absorción de las capas de carbono no hidrogenado. Las capas de carbono hidrogenado según la invención, cualquiera que sea su espesor (ln. 1 a ln. 6), presentan una absorción igual a la obtenida con las capas protectoras tradicionalmente utilizadas a base de carbono de 1 nm (Cp. 1, Cp. 2).

ES 2 726 698 T3

Estas capas de carbono hidrogenado de este modo pueden utilizarse como capas protectoras gruesas sin modificar las propiedades ópticas del material, tal como la absorción, y producir una mejora significativa en la resistencia al rayado.

- 5 Cuando la capa protectora es una capa delgada de carbono, se obtiene una resistencia al rayado la cual se refleja en puntuaciones EST mayores de 0,5: capa de carbono no hidrogenado de 1 nm (Cp. 1, Cp. 2), capa de carbono hidrogenado de 1 nm (In. 1, In. 2, In. 3).

Cuando la capa protectora es una capa de carbono gruesa, la resistencia al rayado se mejora, la cual se ve reflejada en puntuaciones EST más bajas y en particular inferiores o del orden de 0,5 (Cp. 3, In. 5 e In. 6).

- 10 La utilización en capa gruesa, en especial del orden de 10 nm, permite mejorar considerablemente la resistencia al rayado. Se constata que, desde el punto de vista de la resistencia al rayado, los resultados obtenidos para los materiales de la invención comprenden una capa de 10 nm de carbono hidrogenado (In. 5 = 0,2; In. 6 = 0,1) son mucho mejores que los obtenidos para una capa gruesa de carbono no hidrogenado (Cp. 3 = 0,5). Esto demuestra que existe una sinergia relacionada con la utilización de una capa de carbono gruesa y una capa de carbono hidrogenado que conduce a la obtención de una excelente resistencia al rayado.

- 15 Por último, se constata que las capas de carbono hidrogenado que comprenden proporciones elevadas de hidrógeno presentan una mejor resistencia al rayado cualquiera que sea su espesor (In. 5 e In. 6).

REIVINDICACIONES

1. Material que comprende un sustrato transparente revestido de un apilamiento que actúa sobre la radiación infrarroja que comprende:
- al menos una capa funcional, y
- 5 - al menos una capa protectora superior, depositada sobre al menos una parte de la capa funcional, caracterizado porque la capa protectora superior es una capa de carbono hidrogenado, (i) dentro de la cual los átomos de carbono forman enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno y están esencialmente en un estado de hibridación sp^2 y (ii) que comprende al menos 10% de átomos de hidrógeno con respecto al número total de átomos de carbono e hidrógeno.
- 10 2. Material según la reivindicación 1, caracterizado porque puede ser destinado a experimentar un tratamiento térmico.
3. Material según la reivindicación 1, caracterizado porque no está templado.
4. Material según la reivindicación 1, caracterizado porque está templado.
5. Material según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque puede estar templado y/o abombado.
- 15 6. Material según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa protectora superior tiene un espesor superior o igual a 5 nm.
7. Material según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa protectora superior tiene un espesor superior a 10 nm.
8. Material según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa de carbono hidrogenado comprende al menos 20% de átomos de hidrógeno, con respecto al número total de átomos de carbono e hidrógeno.
- 20 9. Material según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa de carbono hidrogenado comprende al menos 25% de átomos de hidrógeno, con respecto al número total de los átomos de carbono e hidrógeno.
10. Material según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la capa de carbono hidrogenado tiene un espesor de al menos 1 nm que comprende al menos 34% de átomos de hidrógeno con respecto al número total de los átomos de carbono e hidrógeno.
- 25 11. Material según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la capa de carbono hidrogenado tiene un espesor mayor o igual a 10 nm y comprende al menos 27% de átomos de hidrógeno con respecto al número total de átomos de carbono e hidrógeno.
- 30 12. Material según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la variación en la absorción luminosa en la región visible provocada por la capa protectora superior es inferior al 10%, preferentemente inferior al 5% y mejor aún inferior al 2%.
13. Material según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa funcional se elige entre:
- 35 - una capa funcional metálica de plata o una aleación metálica que contiene plata,
- una capa funcional metálica de niobio,
 - una capa funcional de nitruro de niobio.
14. Material según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el apilamiento comprende al menos una capa funcional, al menos dos revestimientos de materiales dieléctricos, comprendiendo cada revestimiento al menos una capa dieléctrica, de modo que cada capa funcional metálica se coloca entre dos revestimientos de materiales dieléctricos.
- 40 15. Material según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el apilamiento comprende una capa dieléctrica de nitruro de silicio y/o de aluminio situada encima de al menos una parte de la capa funcional y debajo de la capa protectora superior.
- 45 16. Material según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, de manera que el sustrato es:
- de vidrio, especialmente sílico-sódico-cálcico, o

- de polímeros, especialmente de polietileno, de tereftalato de polietileno o de naftalato de polietileno.

17. Procedimiento para la preparación de un material que comprende un sustrato transparente revestido de un apilamiento que actúa sobre la radiación infrarroja según el cual se deposita por pulverización catódica asistida por campo magnético a partir del sustrato transparente:

- 5 - al menos una capa funcional y,
- al menos una capa protectora superior depositada sobre al menos una parte de la capa funcional,

caracterizado porque la capa protectora superior es una capa de carbono hidrogenado obtenido por pulverización de un objetivo de carbono preferentemente de grafito, en una atmósfera reactiva que comprende un hidrocarburo.

10 18. Procedimiento para la preparación de un material según la reivindicación 17, caracterizado porque la atmósfera reactiva comprende un hidrocarburo elegido entre metano y acetileno.

19. Procedimiento para la preparación de un material según la reivindicación 17 o 18, caracterizado porque la atmósfera reactiva comprende argón.

20. Procedimiento para la preparación de un material según las reivindicaciones 18 y 19, caracterizado porque la atmósfera comprende al menos 5% en volumen de metano con respecto al volumen de argón.

15 21. Procedimiento para la preparación de un material según las reivindicaciones 18 y 19, caracterizado porque la atmósfera comprende al menos 10% en volumen de metano con respecto al volumen de argón.

22. Utilización de un material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, para la fabricación de un acristalamiento.