

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 103**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/23** (2006.01)

**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/EP2009/053288**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2009 WO09115595**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2009 E 09721364 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 2262743**

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

30 Prioridad:

**20.03.2008 EP 08102808**

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

**18.02.2020**

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 2 743 103 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 anti solares o de baja emisión.

Los revestimientos más habituales para los acristalamientos en cuestión se realizan mediante unas técnicas de depósito al vacío asistido por magnetrón, denominadas "magnetron sputtering".

10 Los sistemas de capas depositadas por este medio permiten alcanzar unos rendimientos notables tanto en las características térmicas como en los aspectos ópticos. Pueden presentar especialmente una selectividad muy alta, dicho de otra manera constituir potentes filtros para los rayos infrarrojos, dejando pasar al mismo tiempo las longitudes de ondas visibles. Pueden, en las mejores condiciones, ofrecer una perfecta neutralidad en reflexión, lo que evita especialmente las coloraciones no deseadas.

15 Más allá de las cualidades 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 agresiones químicas: aire, agua, nieblas salinas, etc., pero también mecánicas, a las que se someten durante transportes o transformaciones durante su realización.

Los acristalamientos que presentan estas propiedades antisolares y/o de baja emisión comprenden sistemáticamente un conjunto de capas denominadas funcionales que reflejan los infrarrojos, y de capas dieléctricas que protegen las primeras y minimizan la reflexión de las longitudes de onda de lo visible.

25 Entre las capas de protección, las más externas deben especialmente conferir a estos sistemas las propiedades de resistencia química y mecánica discutidas anteriormente, por supuesto sin alterar las otras propiedades. A título indicativo, unas capas no obstante conocidas por su resistencia mecánica, especialmente algunos óxidos propuestos anteriormente, pueden ser difíciles de producir como  $\text{Si}_2$ .  $\text{SnO}_2$  por su parte no presenta una excelente resistencia. Los nitruros, que constituyen otra posibilidad para estas capas superficiales necesitan unos depósitos en atmósfera de nitrógeno, lo que limitan las posibilidades de utilización. Otras capas no ofrecen una transmisión lumínica satisfactoria.

35 Se conoce también utilizar óxido de titanio como capa protectora, como es por ejemplo el caso en el documento WO2004/013059A2. Pero, como lo sugiere el documento EP922681A1, la fabricación de este tipo de capa es complicada, por que implica unas velocidades de pulverización relativamente bajas. Por otro lado, el documento EP922681A1 sugiere utilizar una capa protectora superior en dos partes, que comprende un primer óxido seleccionado entre los óxidos de estaño, de zinc, de titanio, de bismuto o de aluminio, y una capa superior que tiene una estructura de espinela de tipo  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Esta capa protectora ofrece una buena resistencia a las rayaduras durante el transporte, pero no resuelve todos los problemas planteados.

La invención propone unas capas superficiales para estos sistemas antisolares y/o de baja emisión, que ofrecen un conjunto de propiedades mejoradas con respecto las de los sistemas anteriores.

45 La invención propone disponer 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:  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

50 Las proporciones respectivas de óxido de titanio y de los otros metales pueden recubrir una amplia gama. 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.

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

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

En los óxidos mixtos utilizados según la invención además del óxido de titanio, se prefiere particularmente el óxido de circonio debido a su dureza muy elevada. Está ventajosamente presente a razón del 15 al 50% en peso de la capa superficial.

60 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 indisolubles 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 sigue siendo relativamente limitado y no supera el 8% en peso del conjunto y más frecuentemente sigue siendo inferior al 5%.

65

Para desempeñar convenientemente su papel, la capa superficial de protección debe presentar un cierto grosor. Sin embargo, si esta capa está dispuesta sólo por las propiedades mecánicas que confiere al sistema de capas, puede ser suficiente un grosor relativamente modesto. Preferentemente, el grosor de esta capa no es inferior a 3 nm.

5 Teniendo en cuenta 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 sería necesario para mejorar de la resistencia. Es posible, especialmente, utilizar esta capa de protección como elemento del filtro interferencial, dicho de otra manera como capa que participa de manera significativa en el mantenimiento de una transmisión visible elevada y en el establecimiento de una buena neutralidad en reflexión.

10 La capa superficial utilizada como elemento del filtro interferencial se combina ventajosamente con otras capas dieléctricas. La elección del conjunto tiene en cuenta entonces no solamente las propiedades ópticas o estructurales de las diferentes capas (índice, transparencia, estructura cristalina, calidad de las interfaces), sino también la comodidad relativa de la formación de estas capas.

15 Sea cual sea la estructura considerada, en la práctica, la capa superficial según la invención sigue siendo de grosor como mucho igual a 35 nm.

20 Las capas superficiales según la invención, que confieren especialmente muy buenas propiedades mecánicas, se combinan también ventajosamente con unas capas que ofrecen una gran resistencia a los agentes químicos. Unas capas de este tipo son, en particular, unas capas de óxido de estaño o unas capas de nitruro de silicio o de oxinitruro de silicio. Los cátodos de silicio pueden contener aluminio como dopante en baja cantidad, del orden del 4%, los cuales se encuentran también en la capa. Estas capas se sitúan inmediatamente bajo la capa superficial a base de óxido de titanio, y presentan un grosor que puede también ser relativamente modesto, del orden de algunos nanómetros. Estas capas y, especialmente, la de óxido de estaño, pueden también, cuando su grosor es sustancialmente más importante, tener una función óptica significativa en el sistema interferencial constituido.

25 Los acristalamientos revestidos según la invención presentan ventajosamente una resistencia a las rayaduras según el método que es objeto de la norma ASTM 2486D, que no es superior al 30%, y preferentemente no superior al 20% en una escala que va del 0 al 100%, correspondiendo el 100% a un acristalamiento totalmente rayado.

30 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 en una escala que va de 1 a 5, correspondiendo 5 a un acristalamiento perfectamente sin defecto. 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.

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

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

45 - la figura 2 ilustra otro sistema de capas que comprenden dos capas de plata;

- la figura 3 es un gráfico que representa la absorción lumínica en función de la longitud de onda para unas monocapas de óxidos utilizadas según la invención;

50 - la figura 4 es análoga a la anterior a una escala más detallada.

55 El acristalamiento de la figura 1 se presenta en corte sin respetar las proporciones de los diferentes elementos por razones de claridad. La hoja de vidrio 1 está revestida de un conjunto de capas que comprenden una capa 4 a base de plata que refleja los infrarrojos. Esta capa de plata está dispuesta entre dos conjuntos de capas dieléctricas que la protegen y le confieren una buena transmisión lumínica con una buena neutralidad en reflexión.

60 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, especialmente sin rugosidad. Mejoran globalmente las propiedades de estas últimas. Para una misma cantidad de plata por unidad de superficie, la conducción, y después la emisión de las capas, se 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.

65 Cuando el grosor de óxido de zinc es más importante, el riesgo es desarrollar un crecimiento en 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.

Las capas constituidas de óxido mixto de zinc y estaño son tradicionalmente de dos tipos. Las capas sobre las cuales se depositan las capas de plata 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 los 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 trayecto óptico para los efectos anti-reflectantes. En esta función, la o las capas en cuestión tienen habitualmente unos grosores de varias decenas de nanómetros. Normalmente, 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.

En el ejemplo representado en la figura 1, una capa protectora 5 está depositada 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 afectarlo durante depósitos posteriores, especialmente cuando estos depósitos se realizan según un modo reactivo, por ejemplo en atmósfera oxidante. La capa 5 se denomina "barrera" o también "sacrificial" cuando interviene reaccionando con la atmósfera 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. Están constituidas tradicionalmente a base de óxido, especialmente de titanio o de un material que contiene NiCr, o de Zr, y unos sub-óxidos correspondientes. Estando depositadas para poder reaccionar protegiendo la plata, están formadas frecuentemente a partir de los citados 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, también sub-estequiométricas. Esta manera de proceder permite alcanzar más cómodamente en la capa final una buena oxidación cercana a la estequiometría. De esta manera, el coeficiente de extinción de la capa se reduce lo mejor posible.

En la figura 1, las capas 2 y 6 son unas capas que entran en la constitución del filtro. 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, conociéndose que, en la gran mayoría de las aplicaciones, se hacen esfuerzos para esta última garantía que esta luz sea lo más débil posible y tan neutra como sea posible.

Las capas dieléctricas tradicionales están principalmente constituidas de los óxidos de: Zn, Sn, Ti, Al, Zr, Nb. Su grosor depende de su índice y de los trayectos ópticos requeridos, que a su vez dependen del grosor de la capa que refleja los infrarrojos. Las relaciones entre estos tamaños están perfectamente establecidas y dan lugar lo más frecuentemente a determinaciones mediante programas especializados. Partiendo de los valores así determinados, los ajustes posteriores se efectúan para tener en cuenta las diferencias que pueden existir entre las características efectivas de estructura, de composición o de configuración, y las que corresponden a capas ideales.

La capa superficial 7 es una capa según la invención a base de óxido de titanio que comprende un óxido de dureza elevada ( $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ).

A título de ejemplo de un apilamiento de este tipo conforme a la invención, se han realizado las muestras siguientes. Los grosores se expresan en Angstroms:

	TiZrOx	ZSO9	Ag	TiOx	ZSO9	TiZrOx
Ej. 1	180	60	120	20	210	160
Ej. 2	180	60	120	30	210	160

En esta tabla:

- ZSO9 designa una capa de óxido de zinc dopada con el 10% en peso de óxido de estaño;
- TiOx es un óxido de titanio sub-oxidado (eventualmente TiOx puede estar sustituido por ZrOx, óxido de circonio sub-oxidado);
- TiZrOx es un óxido de titanio mixto que comprende en peso un 50% de  $TiO_2$ , un 46% de  $ZrO_2$ , estando el resto constituido de elementos que acompañan habitualmente el circonio, especialmente óxido  $Y_2O_5$ ; se obtiene a partir de dianas cerámicas y depositado en atmósfera ligeramente oxidante, la capa obtenida es prácticamente estequiométrica;

El ejemplo de comparación, análogo a los ejemplos anteriores pero que no comprende capa superficial según la invención, es el siguiente:

	$TiO_2$	ZnO	Ag	TiOx	ZnO	$SnO_2$
Ej. com.1	200	60	125	30	250	200

TiO<sub>2</sub> es una capa depositada en condiciones que favorecen la formación de un compuesto casi estequiométrico por oposición a las capas barreras TiOx que, debido a su función, se depositan conservando una cierta sub-estequiometría que se atenúa o desaparece durante depósitos de capas posteriores.

5 Todos estos ejemplos corresponden a unos sistemas de baja emisión de acristalamientos “no templables”. Sometidos a un tratamiento térmico vigoroso de tipo bombeo/temple, sus cualidades ópticas son susceptibles de modificarse de manera significativa.

10 Las muestras se ensayan por su capacidad para resistir a las pruebas mecánicas. En las condiciones del ensayo, es poco importante que se revelen diferencias en la constitución de las capas subyacentes. Los resultados dependen esencialmente de la calidad de la capa superficial.

15 Las muestras se someten a un ensayo con un cepillo seco según la norma ASTM 2486D. Se mide el porcentaje de rayaduras. Cuanto más débil sea éste, mejor es la resistencia mecánica. La muestra que comprende la capa superficial de SnO<sub>2</sub> presenta un porcentaje de rayaduras del 40%. Las muestras 1 y 2 según la invención presentan respectivamente unos porcentajes del 5% y del 15%. Su resistencia mejora por lo tanto de manera muy significativa.

20 Se realizan unos ensayos análogos sobre unos sistemas constituidos de la manera siguiente (grosores en Angstroms):

	TiO <sub>2</sub>	ZnO	Ag	TiOx	ZnO	SnO <sub>2</sub>	TiZrOx
Ej com. A	200	50	120	30	200	250	
Ej. B	200	50	120	30	200	250	31
Ej. C	200	50	120	30	200	250	63

Para estas muestras, las propiedades ópticas en el sistema CIELAB y la resistencia se establecen de la manera siguiente:

25 Transmisión lumínica

	Y(D65,2°)	L*(D65,10°)	a*(D65,10°)	b*(D65,10°)
Ej com. A	86,14	94,27	- 1,81	3,88
Ej. B	86,87	94,6	- 2,03	3,39
Ej. C	86,19	94,3	- 1,85	3,49

Reflexión lumínica

	Y(D65,2°)	L*(D65,10°)	a*(D65,10°)	b*(D65,10°)
Ej. com. A	27,8	0,15	- 10,44	19,68
Ej. B	27,8	0,3	-8,44	4,89
Ej. C	28,38	0	- 9,65	5,46

30 Las resistencias por cuadrado respectivas de estas tres muestras se establecen a 3,65, 3,44 y 3,51 Ω/□.

Las cualidades ópticas y de resistencia no se modifican sustancialmente por la presencia de la capa protectora según la invención. La resistencia a la abrasión medida según la norma ASTM4086D es tanto mejor cuanto más gruesa es la capa protectora. Es también el caso en la medición de la resistencia a la deslaminación en la prueba de fricción húmeda (“wet rub test”).

35 El “wet rub test” se destina a apreciar la resistencia del sistema de capas a la deslaminación con la fricción. La muestra se somete a una fricción de un tejido de algodón que se mantiene húmedo (agua desmineralizada) bajo una carga. La fricción en vaivén se efectúa a una frecuencia de 60 oscilaciones por minuto. El movimiento se mantiene durante un número de ciclos usualmente de 500.

40 Se observa la evolución de la capa superior y si ésta se elimina por esta fricción.

45 La resistencia a las pruebas denominadas químicas muestra también una mejora en función del grosor de la capa protectora. Se realizan tres tipos de ensayos. El ensayo denominado de Cleveland, la cámara climática y la niebla salina. La naturaleza de estos ensayos se detalla más adelante en referencia a unos ensayos efectuados sobre unas muestras que comprenden dos capas de plata. La muestra que tiene la capa protectora más gruesa muestra de nuevo la mejor resistencia a estos tres ensayos. Los valores respectivos se establecen así a 4,5 en Cleveland, 4,5 en cámara climática y 3,5 en niebla salina.

50 Otros ensayos se llevan a cabo con unos sistemas de capas que comprenden dos capas de plata. De nuevo, se efectúan unos ensayos comparativos. Las muestras de comparación comprenden una capa superficial de óxido de estaño. Las muestras según la invención están revestidas con una capa de óxido mixto de titanio y de circonio, como anteriormente.

## ES 2 743 103 T3

En una primera comparación, las estructuras son las siguientes (como anteriormente, los grosores se expresan en Angstroms):

Capa	9	3	4	5	10	11	4'	12	13	7
Ej. com. 2	TiO <sub>2</sub>	ZnO	Ag	TiOx	TiO <sub>2</sub>	ZnO	Ag	TiZrOx	ZnO-Al	SnO <sub>2</sub>
	230	60	95	30	610	60	135	30	120	180
Ej. 3	TiO <sub>2</sub>	ZnO	Ag	TiOx	TiO <sub>2</sub>	ZnO	Ag	TiZrOx	ZnO-Al	TiZrOx
	230	60	95	30	610	60	135	30	90	150
Ej. com. 3	TiZrOx	ZnO-Al	Ag	TiOx	TiO <sub>2</sub>	ZnO-Al	Ag	TiOx	ZnO	SnO <sub>2</sub>
	230	60	95	30	610	30	135	30	100	160
Ej. 6	TiZrOx	ZnO-Al	Ag	TiOx	TiO <sub>2</sub>	ZnO-Al	Ag	TiOx	ZnO-Al	TiZrOx
	230	60	95	30	610	30	135	30	100	160

5 En esta tabla, las abreviaturas tienen los mismos significados que anteriormente. Además, ZnO-Al designa un óxido de zinc dopado con aluminio, que comprende un 5% en peso de aluminio.

10 La estructura es la esquematizada en la figura 2, ya se trate de las muestras de comparación o de las de la invención.

Las muestras anteriores se han sometido a una serie de ensayos de resistencia.

15 El primer ensayo se refiere a la resistencia a la condensación según el método denominado "Cleveland" que es objeto de la norma ISO 6270. Según este ensayo, las muestras se mantienen en una atmósfera saturada de humedad a temperatura constante durante varios días. Cabe señalar la eventual aparición de defectos y su densidad. El ensayo se considera exitoso cuando el nivel alcanzado después de 1 día es de 4 en una escala que va de 1 a 5, correspondiendo la nota 5 a una muestra sin defecto.

20 Se efectúa un ensayo también en cámara climática. Se trata también de un ensayo de resistencia a la condensación. En este ensayo, la temperatura pasa de 45 a 55°C alternativamente cada vez durante 1 hora. La atmósfera está también saturada de humedad. Como anteriormente, el resultado es bueno cuando el nivel después de 3 días es al menos de 3 en la escala de 1 a 5.

25 El ensayo de la pulverización salina se efectúa según la norma EN1096. La muestra en este caso es satisfactoria cuando el nivel es al menos de 2,5 después de 2 días, siempre en la escala de 1 a 5.

30 La resistencia a los UV se determina por exposición de manera acelerada. El nivel es satisfactorio si es de al menos 3.

Los resultados obtenidos se detallan en la tabla siguiente:

	Cleveland 3 D.	Cámara. clim 3 D.	Espray 2 D.	UV
Com. 4	2,5	3	4	1
Ejemplo 5	4	4,5	3,75	3
Com. 5	1,5	3,5	4	3,25
Ejemplo 6	3,75	3,5	4	3,75

35 Con respecto a las muestras de referencia, las estructuras según la invención se comportan al menos tan bien, y son particularmente resistentes a los ensayos de resistencias a la humedad.

40 Se efectúan otros ensayos con unas capas superficiales a base de óxido mixto de titanio y de silicio (TiSiO). El porcentaje de óxido de silicio es del 8% en peso. El depósito de estas capas se efectúa o bien en un gas neutro (Ar) o bien en una mezcla de gas neutro y de oxígeno que comprende un 7% de oxígeno. Estas estructuras se ensayan también a diferentes grosores para la capa superficial (30, 80 y 130 Å).

La estructura de los sistemas de capas es análoga a la de los ejemplos anteriores 1 y 2.

	TiO <sub>2</sub>	ZSO9	Ag	TiOx	ZSO9	TiSiO
	180	60	120	20	210	

45 Se realizan las combinaciones siguientes y se indican las propiedades para la resistencia a las rayaduras con cepillo seco, y al ensayo químico de tipo "Cleveland".

Todos los ensayos "Cleveland" muestran una muy buena resistencia de las muestras según la invención. Las anotaciones se sitúan todas en 4 o más sobre la escala de 1 a 5. La resistencia al cepillo muestra los resultados siguientes en porcentaje de rayaduras:

	O <sub>2</sub> %	Grosor Å	resistencia
TiSiO (8% Si)	0	30	
		80	90
		130	90
	7	30	30
		80	20
		130	10

5 Las resistencias a la abrasión muestran una progresión manifiesta para las capas depositadas en atmósfera que contiene oxígeno. Esta resistencia a la rayadura depende también, de manera un poco menor, del grosor de la capa.

10 Las capas utilizadas según la invención como capa superficial protectora tienen también la ventaja, con respecto a otros tipos de capas que presentan unas cualidades de resistencia mecánica, por ejemplo de nitruro de titanio, de ser muy transparentes a las longitudes de onda de los visible. Esta transparencia es tanto mejor cuando la oxidación de la capa es más completa. Las figuras 3 y 4 ilustran esta particularidad.

15 En estas figuras, unas series de mediciones de adsorción se detallan en función de la longitud de onda. Las mediciones se realizan sobre monocapas de óxido mixto de titanio y de circonio del mismo tipo que las que son objeto de los ejemplos anteriores. Las capas se depositan sobre una hoja de vidrio claro de 4 mm de grosor.

20 La capa de TiZrOx es uniformemente de 16 nm. Se deposita en una atmósfera de argón cuyo contenido de oxígeno es variable, bajo una presión total constante de 0,8 Pa.

Los depósitos se efectúan a partir de una diana cerámica que comprende la mezcla de óxido de titanio y de circonio.

25 El caudal de oxígeno es sucesivamente nulo (rombo), después 1 (círculo), 2,5 (triángulo) y 5 cm<sup>3</sup> (cuadrado) por Kw de potencia aplicada al cátodo. La quinta medición (estrella) corresponde a la última muestra (5 cm<sup>3</sup>) que se ha sometido al tratamiento térmico 600°C durante 3 minutos.

30 En la atmósfera de argón solo, la absorción de la capa, figura 3, es muy importante. Esta absorción corresponde a la existencia de sub-estequiometría inherente a la formación en este tipo de atmósfera. Cuando se introduce un poco de oxígeno, la aptitud del titanio para reaccionar conduce rápidamente a un comportamiento radicalmente diferente. La absorción se reduce sustancialmente. La mezcla de óxido tiende hacia la estequiometría.

35 En la figura 3, las diferentes curvas están muy juntas. Para distinguir los efectos del contenido de oxígeno, los resultados se detallan en otra escala en la figura 4. Se constata en esta figura que la absorción es globalmente más baja cuando se aumenta el contenido de oxígeno. No obstante, se alcanza rápidamente un límite. La curva que se presenta para la muestra que ha sufrido un tratamiento térmico es prácticamente idéntica a la de la muestra antes de este tratamiento. La capa es por lo tanto prácticamente estequiométrica para estas concentraciones.

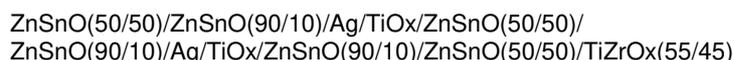
40 Las capas protectoras superficiales según la invención se utilizan ventajosamente para proteger unos sistemas de baja emisión que comprenden una, dos o tres capas de plata, presentando cada capa de plata un grosor comprendido entre 7 y 20 nm. Estos sistemas comprenden también unas capas dieléctricas, especialmente a base de óxido de zinc, de óxido de estaño y de sus aleaciones. Estos sistemas comprenden además unas capas barreras situadas por encima de las capas de plata y constituidas de titanio o de NiCr, de Zr, y de sus óxidos o sub-óxidos.

45 Unos acristalamientos según la invención, útiles como acristalamientos de baja emisión, comprenden especialmente la estructura siguiente, que parte de la hoja de vidrio:



50 En esta estructura, la capa a base de plata presenta un grosor comprendido entre 10 y 14 nm, los dieléctricos situados debajo de la capa de plata respectivamente unos grosores de 20 a 35 nm y 6 a 10 nm, y para las capas dieléctricas a base de óxido de zinc situadas por encima de la plata unos grosores respectivos de 15 a 25 nm y 15 a 25 nm, estando el grosor de la capa superficial de TiZrOx comprendido entre 5 y 8 nm.

55 Se propone un sistema de capas análogas según la invención que comprende esta vez dos capas reflectantes a base de plata. La estructura de este sistema es, a partir del sustrato de vidrio:



## ES 2 743 103 T3

5 con, para cada conjunto de capas dieléctricas, unos grosores tales como, debajo de la primera capa de plata, de 20 a 35 nm y 6 a 10 nm, entre las capas de plata para las capas a base de óxido de zinc, respectivamente de 8 a 20 nm, de 40 a 70 nm y de 8 a 20 nm, y para aquella por encima de la segunda capa de plata, de 6 a 10 nm y de 20 a 35 nm, teniendo las capas de plata cada una un grosor comprendido entre 10 y 14 nm, y estando el grosor de la capa superficial de TiZrOx comprendido entre 5 y 8 nm.

10 En la base de esta estructura, se compara un conjunto que comprende la capa superior de protección según la invención con una estructura análoga sin esta capa. Los grosores respectivos de las diferentes capas son:

Ejemplo comparativo

268/110/118/21/685/160/166/23/140/107/105

15 Según la invención

218/160/118/21/685/160/166/23/120/77/105/31

20 Las muestras se someten a los ensayos:

	Cepillo	Cleveland	Cámara clim 3 D	Espray 2 D	UV
Comparativo	75%	2	3	4	4,5
Invención	1%	4	4,5	4	4,5

La estructura según la invención muestra una muy buena resistencia a la abrasión y a las pruebas en condiciones húmedas.

25

**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 que comprende una, dos o tres capas de plata, presentando cada capa un grosor comprendido entre 7 y 20 nm, y unas capas barreras situadas por encima de las capas de plata constituidas de titanio, de NiCr, de Zr y de sus óxidos y sub-óxidos, que comprende, como capa superficial protectora, una capa a base de óxido de titanio y de al menos otro óxido metálico de dureza elevada del grupo que comprende:  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ , y en el que la capa superficial a base de óxido de titanio se aplica o bien sobre una primera capa protectora de óxido de estaño o de nitruro de silicio, o bien sobre una capa de aleación de óxido de zinc y de óxido de estaño.
2. Acristalamiento según la reivindicación 1, en el que el o los óxidos metálicos, aparte del óxido de titanio de la capa superficial, representan al menos un 5% en peso del conjunto de la capa, y preferentemente al menos un 10% en peso.
3. 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.
4. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa superficial contiene todavía unos óxidos de lantánidos presentes habitualmente con los óxidos adicionales considerados, encontrándose estos óxidos en una proporción que no supera el 5% en peso del conjunto de los óxidos de la capa superficial.
5. 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.
6. 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.
7. Acristalamiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la capa superficial a base de óxido de titanio presenta un grosor que no es superior a 35 nm.
8. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos una capa funcional a base de plata y un conjunto de capas dieléctricas dispuestas entre el sustrato de vidrio 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.
9. Acristalamiento según la reivindicación 8, en el que la o las capas de plata están depositadas sobre una capa a base de óxido de zinc eventualmente dopada con estaño.
10. Procedimiento de preparación de un acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa superficial, a base de óxido de titanio que comprende uno o varios óxidos adicionales que mejoran su resistencia mecánica, está depositada por depósito al vacío asistido por magnetrón, a partir de cátodos que comprenden una mezcla correspondiente de óxidos.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el depósito de la capa superficial se efectúa en atmósfera ligeramente oxidante.
12. Acristalamiento según la reivindicación 1, en el que el sistema de capas está constituido de la manera siguiente, a partir del sustrato vidrio:
- ZnSnO(50/50)/ZnSnO(90/10)/Ag/TiOx/ZnSnO(90/10)/ZnSnO(50/50)/TiZrO(55/45) en el que la capa a base de plata presenta un grosor comprendido entre 10 y 14 nm y el grosor de la capa superficial de TiZrO está comprendido entre 5 y 8 nm.
13. Acristalamiento según la reivindicación 1, revestido de un sistema de capas que comprenden 2 capas a base de plata en el que el sistema de capas presenta, a partir del sustrato de vidrio la estructura siguiente:
- ZnSnO(50/50)/ZnSnO(90/10)/Ag/TiOx/ZnSnO(90/10)/ZnSn(50/50)/ZnSnO(90/10)/Ag/TiOx/ZnSnO(90/10)/ZnSnO(50/50)/TiZrO(55/45),
- teniendo las capas de plata cada una un grosor comprendido entre 10 y 14 nm, y estando el grosor de la capa superficial de TiZrO comprendido entre 5 y 8 nm.

Fig. 1

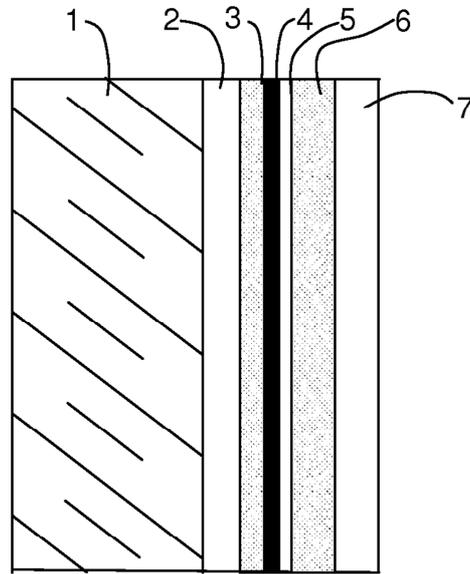


Fig. 2

