

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 754 794**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/36**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2004 PCT/FR2004/001621**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.01.2005 WO05000578**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2004 E 04767469 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 1644296**

54 Título: **Sustrato transparente provisto de un revestimiento con propiedades de resistencia mecánica**

30 Prioridad:

**26.06.2003 FR 0307750**

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

**20.04.2020**

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)  
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**SCHICHT, HEINZ;  
COUSTET, VALÉRIE;  
NADAUD, NICOLAS y  
BELLIOT, SYLVAIN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o  
Bemerkungen) en el folleto original publicado por  
la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 754 794 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

Sustrato transparente provisto de un revestimiento con propiedades de resistencia mecánica

La presente invención se refiere al sector de las sustancias transparentes revestidas con capas de efecto óptico y/o de efecto sobre la radiación energética.

- 5 Más particularmente, la invención trata de apilamientos que comprenden una capa a base de nitruro de silicio con propiedad antirreflejante y que participa eventualmente en la protección de las capas subyacentes contra los deterioros a consecuencia de un tratamiento térmico, y al procedimiento de transformación del sustrato de capas.

10 Se conocen apilamientos de capas sobre un sustrato de vidrio, que comprenden una capa funcional especialmente metálica tal como de plata, a las cuales una o varias de las capas a base de nitruro, especialmente de nitruro de silicio o de aluminio o de una mezcla de las dos, confieren una elevada resistencia frente a un tratamiento térmico de tipo temple, bombeo o unión de una vidriera laminada. Se pueden citar los documentos EP 718 250, EP 847 965 y EP 995 715 que describen apilamientos que utilizan una capa funcional metálica de tipo plata, o el documento WO-01/21540 que describe apilamientos que utilizan una capa funcional a base de otro metal o de nitruro metálico.

15 El nitruro de silicio se presenta como un material de selección para constituir una capa de protección contra las influencias corrosivas que se dan durante un tratamiento térmico, y conservar propiedades aceptables para el apilamiento después del tratamiento.

20 Sin embargo, se pueden encontrar todavía defectos cuando estos apilamientos se someten a una transformación con tratamiento térmico en condiciones industriales. Podría parecer que estos defectos fueran debidos, en ciertos casos, a un defecto de orden físico del apilamiento, tal como una formación de fisuras que favoreciera la penetración de las influencias corrosivas en el interior del apilamiento de capas: incluso un fino arañazo antes del tratamiento térmico se puede transformar después del tratamiento en un defecto de tamaño o de aspecto redhibitorio por el hecho del desarrollo de la corrosión durante el calentamiento.

25 La falta de resistencia al arañazo del nitruro de silicio, debida en parte a un elevado coeficiente de rozamiento, se conoce especialmente del documento WO-A-00/69784 que propone remediarlo depositando el nitruro de silicio en presencia de carbono con objeto de realizar un revestimiento que mezcla nitruro de silicio y carburo de silicio en una misma capa.

Esta solución no es todavía plenamente satisfactoria en la medida en que ésta modifica las propiedades intrínsecas del material y perjudica especialmente sus propiedades ópticas.

30 Son conocidos diferentes materiales por su resistencia mecánica y se emplean en el sector de los sustratos revestidos como capa superior o capa de cobertura con una función de protección mecánica.

35 Las solicitudes de patente EP 183 052 y EP 226 993 dan a conocer apilamientos de capas transparentes con baja emisividad, en las cuales una capa metálica funcional, particularmente una fina capa de plata, se deposita entre dos capas antirreflejantes de material dieléctrico, que son el producto de oxidación de una aleación cinc/estaño. Estas capas de dieléctrico se depositan por pulverización catódica reactiva asistida por un campo magnético con ayuda de un gas reactivo que contiene oxígeno, a partir de una diana metálica que se compone de una aleación de Zn/Sn. La capa de óxido mixto contiene una cantidad más o menos importante de estannato de cinc que confiere a la capa propiedades particularmente favorables, muy especialmente en términos de estabilidad mecánica y química. Sin embargo, la pulverización catódica a partir de dianas de aleación ZnSn presenta ciertas dificultades técnicas.

40 Según el documento WO-A-00/24686, la pulverización se facilita por el hecho de que la diana contiene cinc, estaño y al menos un elemento suplementario entre Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Ce, Ti, Zr, Nb y Ta. Se obtiene también una mejora considerable de las propiedades de la capa, especialmente la durabilidad química y mecánica, y la calidad óptica. Esta capa compuesta se puede utilizar en razón de su durabilidad química y mecánica especialmente como capa de cobertura superior asociada al menos a una capa de óxido contigua subyacente o suprayacente.

45 El documento WO-99/05072 describe un sustrato de vidrio provisto de un apilamiento susceptible de sufrir un tratamiento térmico de tipo bombeo y/o temple, el cual comprende una fina capa a base de [nitruro, carbonitruro, oxinitruro y/o oxicarbonitruro] de silicio (denominado a continuación bajo el término de "capa de nitruro de silicio"). A esta capa se superpone una capa protectora frente a la corrosión a alta temperatura por especies de tipo cloruros o sulfuros de Na<sub>2</sub>O, la cual puede ser una capa metálica o de óxido metálico subestequiométrica en oxígeno, 50 destinada a oxidarse totalmente durante el tratamiento térmico con importantes modificaciones de las propiedades ópticas, o bien una capa de óxido, oxicarbonuro y/o oxinitruro metálico que no sufre una transformación durante el tratamiento térmico sin modificación de las propiedades ópticas. El metal se puede seleccionar entre Nb, Sn, Ta, Ti, Zr con preferencia del Nb.

55 Prácticamente, solo se describe una capa final de niobio, y un tratamiento térmico de bombeo y de ensambladura laminada va acompañado por un aumento de la transmisión luminosa por oxidación del niobio con formación de un

compuesto con el sodio. Es un inconveniente la fuerte variación óptica debida al tratamiento térmico, lo que complica y alarga los tiempos necesarios para la puesta a punto e induce un aumento de los precios de costo.

El estado anterior de la técnica conoce, además, las solicitudes de patente EP 530 676 y US 5 834 103.

El estado anterior de la técnica conoce, además, la solicitud de patente EP 530 676.

- 5 La invención tiene por objeto suministrar un sustrato, particularmente para vidrieras, que abarca un sistema de capas que comprende al menos una capa a base de nitruro de silicio en el sentido expuesto anteriormente y que posee propiedades de resistencia mecánica mejoradas.

10 El sustrato según la invención se define en la reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes exponen opciones ventajosas. Este sustrato, especialmente de vidrio, está provisto de un revestimiento que comprende al menos una capa C a base de:

- nitruro de silicio, carbonitruro de silicio, oxinitruro de silicio u oxicarbonitruro de silicio, o
- nitruro de aluminio, carbonitruro de aluminio, oxinitruro de aluminio u oxicarbonitruro de aluminio o también
- nitruro de una mezcla de silicio y aluminio, carbonitruro de una mezcla de silicio y aluminio, oxinitruro de una mezcla de silicio y aluminio u oxicarbonitruro de una mezcla de silicio y aluminio,

- 15 A esta capa C se superpone una capa de cobertura que es una capa de protección mecánica a base de óxido, siendo especialmente este óxido sub o supraestequiométrico en oxígeno y/o está eventualmente nitrurado.

20 Se ha puesto de manifiesto que la asociación de una capa C dura de nitruro de silicio en el sentido de la presente invención con una capa superior terminal de óxido permite alcanzar una notable resistencia mecánica, probablemente porque las propiedades lubricantes del óxido limitan la ruptura del apilamiento subyacente en caso de una sollicitación mecánica de la capa. Esto se traduce en una resistencia mejorada al arañazo e igualmente a la abrasión, así como una resistencia al deterioro por cizallamiento entre las capas, igualmente mejorada.

Los óxidos son además ventajosos como capas que entran en la constitución de una vidriera por razón de su transparencia y de sus propiedades ópticas en general, que no cambian la óptica del producto de vidrio.

25 La capa protectora de óxido comprende ventajosamente al menos un elemento seleccionado de Ti, Zn, Sn, Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Bi, Ce, Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, preferentemente entre Ti, Zn, Sn y Zr.

La capa de óxido puede ser a base de un solo óxido, de una mezcla de óxidos o estar constituida por si misma por la superposición de varias capas de óxido y/o varias capas de mezclas de óxidos.

Los óxidos que entran en la composición de la capa de cobertura de protección mecánica son:

- 30 a) un óxido de titanio, eventualmente sub- o supra-estequiométrico en oxígeno y nitrurado, el cual comprende eventualmente otro metal M tal como el aluminio (compuestos de fórmula  $TiM_pO_xN_y$ , en donde p es nulo y x puede ser inferior, igual o superior a 2),

Entre los óxidos a base de titanio se utiliza ventajosamente  $TiO_xN_y$ , en donde  $1 \leq x \leq 2$  y  $0,5 \leq y \leq 1$ .

El óxido de titanio nitrurado  $TiO_xN_y$  ha resultado superior a  $TiO_2$  desde el punto de vista de la resistencia al arañazo.

35 Estos compuestos se pueden depositar sobre una capa de nitruro de silicio por pulverización catódica a partir de dianas de óxido subestequiométrico  $TiO_x$  en atmósfera inerte, oxidante y/o nitrurante, o a partir de dianas de Ti en atmósfera oxidante y/o nitrurante.

- 40 b) un óxido mixto a base de cinc y de otro metal: a base de cinc y de titanio ( $ZnTiO_x$ ) o de cinc y de circonio ( $ZnZrO_x$ ), eventualmente dopado con al menos otro elemento seleccionado entre Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Ce, Ti, Zr, Nb, Hf y Ta, siendo eventualmente este óxido sub- o supra-estequiométrico en oxígeno y/o está eventualmente nitrurado.

De modo general, según la invención se pueden utilizar ventajosamente óxidos mixtos con estructura de espinela, tales como los de tipo  $Zn_rTi_zAl_uO_x$ .

Igualmente, para constituir la capa de cobertura de protección mecánica se puede utilizar una superposición de capas de los óxidos antes citados tal como especialmente un conjunto de capas  $Zn_rZr_vO_x/TiO_2$ .

- 45 La capa de óxido no tiene necesidad de ser muy gruesa para aportar la resistencia a la abrasión. Así, el grosor de esta capa puede ser del orden de 15 nm o menos, ventajosamente de 10 nm o menos.

La, o las capas C de nitruro de silicio en el sentido de la presente invención puede (o pueden) contener, además, al menos otro elemento metálico tal como aluminio.

Se observa la mejora de la resistencia al arañazo incluso si el grosor de la capa C es relativamente grande. Así, el espesor de esta capa puede ser del orden de 5 a 60 nm, preferentemente de 10 a 40 nm.

- 5 Según una característica, el revestimiento comprende al menos una capa funcional a base de metal.

El sistema de capas protegido según la invención asegura una función de control solar o energético de tipo de baja emisividad que utiliza al menos una capa funcional, especialmente metálica, que refleja una parte de la radiación del espectro solar. La capa protectora según la invención no altera sensiblemente las propiedades ópticas del sistema ni su resistencia al temple o al bombeo.

- 10 Tal sistema de capas protegido según la invención puede comprender generalmente la secuencia de capa terminal dieléctrica óxido/nitruro de silicio/óxido, especialmente ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO (en donde Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puede comprender un elemento adicional tal como aluminio.

- 15 Ventajosamente, la capa funcional es a base de plata y forma parte de un apilamiento de capas que presenta la secuencia siguiente: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ag/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ag/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ag/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Una capa metálica "bloqueadora" tal como de Ti o NiCr se puede insertar además en contacto con al menos una de las capas funcionales de plata, por encima y/o por debajo de estas últimas.

La invención está adaptada particularmente para proteger un sistema de capas destinado a sufrir un tratamiento térmico tal como un bombeo y/o un temple, pero también una ensambladura laminada.

- 20 A este respecto, una capa de protección de óxido de titanio al menos parcialmente nitrurado resulta particularmente ventajosa puesto que ésta no provoca la aparición de defectos ópticos (picaduras, turbidez...) en el apilamiento durante el tratamiento térmico, sin cambiar la óptica del producto después del tratamiento.

La invención tiene igualmente por objeto una vidriera según la reivindicación 11, que incorpora al menos un sustrato tal como el descrito anteriormente, especialmente en una configuración de vidriera múltiple o laminada, un procedimiento según la reivindicación 12 y una utilización según la reivindicación 13.

- 25 Los siguientes ejemplos 2, 3 y 5 ilustran la invención.

Ejemplo 1

En este ejemplo se evalúan las propiedades protectoras de una capa protectora de óxido de titanio sobre un sistema de capas a base de plata con la estructura siguiente:

Vidrio/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:Al/ZnO:Al/Ti/Ag/ZnO:Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:Al/ZnO:Al/Ti/Ag/ZnO:Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:Al

- 30 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:Al significa que el nitruro contiene aluminio. Es lo mismo para ZnO:Al que significa que el óxido contiene aluminio.

La tabla siguiente reúne los grosores de cada una de las capas, indicados en nanómetros:

	Grosor
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> :Al	22 nm
ZnO:Al	8 nm
Ti	0,5 nm
Ag	8,7 nm
ZnO:Al	6 nm
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> :Al	60 nm
ZnO:Al	10 nm
Ti	0,5 nm
Ag	10 nm
ZnO:Al	5 nm
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> :Al	25 nm

5 Este apilamiento se realiza por una técnica conocida de pulverización catódica sobre el sustrato que se desplaza en un recinto de pulverización catódica delante de los cátodos, respectivamente de Si dopado con aluminio, en una atmósfera que contiene nitrógeno, después de Zn dopado con aluminio en una atmósfera que contiene oxígeno, después de titanio y plata en una atmósfera inerte, de nuevo de Zn en una atmósfera que contiene oxígeno, y se repite la secuencia para desplazarse por último delante de una diana de Si en una atmósfera que contiene nitrógeno.

La capa protectora de TiO<sub>2</sub> se deposita sobre el nitruro de silicio a partir de un cátodo de óxido de titanio subestequiométrico TiO<sub>x</sub> en una atmósfera que contiene oxígeno que asegura la conversión en óxido estequiométrico. Las condiciones se eligen para que el grosor de TiO<sub>2</sub> sea de 1 nm.

10 Se comparan las propiedades del apilamiento con un apilamiento de referencia de la estructura indicada anteriormente en los ensayos siguientes:

- Lavado en máquina de lavado (según ASTM 2486): se observan las alteraciones del apilamiento de capas en forma de desaminación a nivel de la capa de plata, las cuales se propagan por ampollas. Este ensayo es representativo de la resistencia al cizallamiento del sistema de capas depositado sobre el sustrato.

15 - Resistencia al arañazo ERICHSEN: se desplaza un punzón Bosch de acero de forma cilíndrica con extremo hemisférico de diámetro 0,75 mm cargado con un peso, sobre el sustrato a una velocidad dada. Se indica el número de revoluciones que necesita el punzón para rayar visiblemente el apilamiento.

Los resultados se recogen en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1

		Referencia sin protección	Ejemplo 1 Protección TiO <sub>2</sub> 1 nm
Máquina de lavado		Capas muy degradadas	Capas poco degradadas
ERICHSEN	carga 0,2 N	1 revolución	9 revoluciones
	carga 0,5 N	1 revolución	3 revoluciones

20 Estos resultados muestran que la capa superior de TiO<sub>2</sub> mejora muy claramente la resistencia al arañazo del apilamiento, así como su resistencia al cizallamiento interno. Esto se atribuye a un efecto lubricante del nitruro de silicio por el óxido de titanio.

Un resultado similar se obtiene con una capa superior depositada a partir de una diana metálica de titanio en atmósfera oxidante.

#### Ejemplo 2

25 Este ejemplo se refiere a la protección del apilamiento descrito en el ejemplo 1 pero con una capa de óxido de titanio nitrurado TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

30 Como en el ejemplo 1, la capa protectora se deposita sobre el nitruro de silicio a partir de un cátodo de óxido de titanio subestequiométrico TiO<sub>x</sub> en una atmósfera que contiene nitrógeno. Eventualmente, la deposición de esta última capa se puede efectuar en el mismo recinto, es decir en la misma atmósfera que la deposición del nitruro de silicio.

Se hacen variar las condiciones de deposición para que el grosor de TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> varíe de 1 a 3 nm.

La resistencia del apilamiento se evalúa por:

- el ensayo de la máquina de lavado,

35 - el ensayo Erichsen de resistencia al arañazo por sangrado con un punzón Bosch de acero de forma cilíndrica con extremo hemisférico de diámetro 0,75 mm cargado con un peso,

- así como por un ensayo Taber de resistencia a la abrasión; en este último ensayo, la muestra se somete a un disco abrasivo durante un tiempo dado y se mide en % la proporción de la superficie del sistema de capas que no ha sido arrancado.

Los resultados se indican en la siguiente tabla 2.

#### 40 Ejemplo 3

En este ejemplo se evalúan las propiedades protectoras de una capa protectora de oxinitruro de titanio TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> de tipo diferente a la del ejemplo 2 sobre un sistema de capas a base de plata con la estructura explicada en el ejemplo 1.

La diferencia en relación con el ejemplo 2 se debe al hecho de que la capa protectora se deposita por pulverización catódica a partir de una diana subestequiométrica de  $TiO_x$  en una atmósfera que contiene nitrógeno y oxígeno.

Los resultados se indican en la siguiente tabla 2.

Tabla 2

Ensayo	Referencia	Ejemplo 2 Protección $TiO_xN_y$			Ejemplo 3 Protección $TiO_2:N$			
		1 nm	2 nm	3 nm	1 nm	2 nm	3 nm	
Máquina de lavado*	0	1	1	2	1	2	1	
TABER (%)	66	63	69	76	79	78	77	
ERICHSEN (revoluciones)	Carga 0,2 N	1	12	10	9	6	5	5
	Carga 0,5 N	1	3	5	4	3	3	2

5

0 = capas muy degradadas	1 = capas medianamente degradadas	2 = capas poco degradadas
--------------------------	-----------------------------------	---------------------------

Estos resultados muestran que las dos capas de protección de los ejemplos 2 y 3 mejoran sensiblemente la resistencia al arañazo y al cizallamiento de los apilamientos.

#### Ejemplo 4

10 En este ejemplo se aplica una capa protectora según la invención sobre un sistema de capas a base de plata para obtener la estructura siguiente:

Vidrio/ $Si_3N_4/ZnO/Ti/Ag/ZnO/Si_3N_4/ZnO/Ti/Ag/ZnO/Si_3N_4/TiO_2$ .

El sustrato es de vidrio sílico-sodo-cálcico claro de tipo Planilux, comercializado por la sociedad SAIN-GOBAIN GLASS.

La tabla siguiente indica los valores del grosor de las diferentes capas finas del apilamiento:

	Grosor (nm)
$Si_3N_4$	20
ZnO	10
Ti	1,5
Ag	14
ZnO	10
$Si_3N_4$	73
ZnO	10
Ti	1,5
Ag	14
ZnO	10
$Si_3N_4$	22,5
$TiO_2$	0,5 a 2 nm

15 En este ejemplo se evalúan las propiedades protectoras de una capa protectora de óxido de titanio nitrurado  $TiO_2$ . La capa protectora de  $TiO_2$  se deposita sobre el nitruro de silicio a partir de un cátodo de óxido de titanio subestequiométrico  $TiO_x$  en una atmósfera que contiene oxígeno y nitrógeno.

20 Se hacen variar las condiciones de deposición para que el grosor de  $TiO_2$  varíe de 0,5 a 2 nm. En todos los casos, e incluso cuando la atmósfera de deposición contiene oxígeno, no se observó aumento de la absorción luminosa del apilamiento superior a 0,5% en relación al apilamiento de referencia sin capa superior de protección.

Se evalúa la resistencia al arañazo por medio del ensayo Erichsen con un punzón de tipo Van Laar de acero, con extremo esférico de 0,5 mm de diámetro. Se evalúa la carga necesaria para que aparezca un arañazo visible a la vista.

5 Además, el sustrato se somete a un tratamiento térmico a 620°C durante 8 minutos, y se observan las evoluciones ópticas entre el estado no tratado y el estado tratado.

Los resultados se indican en la siguiente tabla 3.

Ejemplo 5

En este ejemplo se aplica una capa protectora según la invención sobre un sistema de capas a base de plata para obtener la estructura siguiente:

10 Vidrio/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ti/Ag/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ti/Ag/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

En este ejemplo se evalúan las propiedades protectoras de una capa protectora de óxido de titanio nitrurado TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. La capa protectora de TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> se deposita sobre el nitruro de silicio a partir de un cátodo de óxido de titanio subestequiométrico TiO<sub>x</sub> en una atmósfera que contiene nitrógeno.

15 Como en el ejemplo 4 se evalúan la resistencia al arañazo por medio del ensayo Erichsen, así como las evoluciones ópticas durante el temple, y los resultados se indican en la siguiente tabla 3, en la que figuran también los resultados obtenidos con un producto de referencia que no comprende una capa superficial de óxido.

Tabla 3

Ejemplo	Carga para la aparición de rayadura	Evoluciones ópticas durante el temple
4	1,6 N	Ligera turbidez – roja
5	3,5 N	Sin variación de color
Referencia	0,3 N	Sin variación de color

Se pone de manifiesto que la capa de protección según la invención aumenta considerablemente la resistencia al arañazo del apilamiento de capas.

20 Por otra parte, se limitan las evoluciones ópticas de los sustratos del ejemplo 5 y son del mismo orden que el producto de referencia, con una variación colorimétrica de transmisión antes/después del temple: ΔE(T) alrededor de 3, una variación colorimétrica de reflexión exterior antes/después del temple: ΔE(Rext) alrededor de 2,9 y una variación colorimétrica de reflexión interior antes/después del temple: ΔE(Rint) alrededor de 2,7. El sustrato del ejemplo 4 manifiesta una ligera turbidez roja después del calentamiento del sustrato.

25 Se recuerda que, de un modo tradicional, una variación colorimétrica ΔE se expresa de la forma siguiente en el sistema de colorimetría L, a\*, b\*:

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

30 Se ha puesto de manifiesto que para las capas depositadas en una atmósfera que no contiene oxígeno, la calidad óptica después del calentamiento es buena, sin aparición de defectos. Por el contrario, cuando la atmósfera de deposición de la capa de óxido de titanio contiene oxígeno, aparece entonces un ligero defecto en forma de una turbidez coloreada.

Ejemplo 6

En este ejemplo se evalúan las propiedades protectoras de una capa protectora de óxido de circonio ZrO<sub>2</sub> en el siguiente sistema de capas a base de plata:

35 Vidrio/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>. La tabla siguiente recoge los grosores indicados en nanómetros de cada una de las capas:

	Grosor
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	25 nm
ZnO	10 nm
Ag	8,7 nm
Ti	0,5 nm

	Grosor
ZnO	21 nm
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	21 nm
ZrO <sub>2</sub>	4 nm

Como en el ejemplo 4 se evalúan la resistencia al arañazo por medio del ensayo Erichsen, y a la abrasión por medio del ensayo Taber, así como las evoluciones ópticas en el temple, y los resultados se indican en la tabla 4 siguiente, en la que figuran también los resultados obtenidos con un producto de referencia que no comprende una capa superficial de óxido.

5

Tabla 4

Ejemplo	Carga para aparición de arañazos	TABER (% de capa no atacada por abrasión)	Evoluciones ópticas en el temple		
			$\Delta E(T)$	$\Delta E(R_{ext})$	$\Delta E(R_{int})$
6	2 N	77	1,0	2,3	3,5
Referencia	0,1 N	63	0,9	1,7	2,4

Se constata que la resistencia al arañazo aumentó considerablemente con la capa protectora de ZrO<sub>2</sub> e igualmente mejoró la resistencia a la abrasión, mientras que las evoluciones ópticas de las sustancias del ejemplo 6 permanecen limitadas y del mismo orden que el producto de referencia.

10

La presente invención se ha descrito en lo que precede a título de ejemplo. Se entiende que el experto en la materia es capaz de realizar diferentes variantes de la invención sin salir, por lo tanto, del marco de la patente tal como se define en las reivindicaciones.



## REIVINDICACIONES

1. Sustrato transparente, especialmente de tipo vidrio, que comprende un revestimiento que tiene una función de control solar o energético de tipo de baja emisividad, el cual utiliza al menos una capa funcional, metálica, que refleja una parte de la radiación del espectro solar y que comprende al menos una capa C a base de [nitruro, carbonitruro, oxinitruro u oxicarbonitruro] de silicio o aluminio o de una mezcla de los dos, a la que se superpone una capa de cobertura, caracterizado por que la capa de cobertura es una capa de protección mecánica a base de óxido, siendo eventualmente este óxido sub- o supra-estequiométrico en oxígeno y/o estando eventualmente nitrurado, de tal manera que dicha capa protectora comprende:
- 5 a) al menos un óxido de titanio nitrurado, o
- 10 b) al menos un óxido mixto a base de cinc y titanio ( $ZnTiO_x$ ) o de cinc y circonio ( $ZnZrO_x$ ), estando este óxido eventualmente dopado con al menos otro elemento seleccionado entre Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Ce, Ti, Zr, Nb, Hf y Ta, siendo eventualmente este óxido sub- o supra-estequiométrico en oxígeno y/o estando eventualmente nitrurado.
2. Sustrato según la reivindicación precedente, caracterizado por que dicho óxido de titanio comprende otro metal M tal como aluminio.
- 15 3. Sustrato según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el óxido de titanio se selecciona entre  $TiO_xN_y$ , en donde  $1 \leq x \leq 2$  y  $0,5 \leq y \leq 1$ .
4. Sustrato según la reivindicación 1, caracterizado por que la capa de cobertura de protección mecánica está constituida por una superposición de capas de óxidos:  $Zn_rZr_vO_x/TiO_2$ .
- 20 5. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa de óxido tiene un grosor del orden de 15 nm o menos, preferentemente inferior a 10 nm.
6. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la (o las) capa(s) C puede (o pueden) comprender, además, al menos otro elemento metálico tal como aluminio.
7. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa C tiene un grosor del orden de 5 a 60 nm, preferentemente de 10 a 40 nm.
- 25 8. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el revestimiento comprende la secuencia terminal dieléctrica óxido/nitruro de silicio/óxido, especialmente  $ZnO/Si_3N_4/ZnO$ .
9. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el apilamiento de capas presenta la secuencia siguiente:
- 30  $Si_3N_4/ZnO/Ag/ZnO/Si_3N_4$ /capa de cobertura  
o  $Si_3N_4/ZnO/Ag/ZnO/Si_3N_4/ZnO/Ag/ZnO/Si_3N_4$ /capa de cobertura  
con eventualmente una capa metálica de bloqueo en contacto con al menos una de las capas.
10. Sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el revestimiento conserva sensiblemente sus propiedades especialmente ópticas después de un tratamiento térmico.
- 35 11. Vidriera que incorpora al menos un sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, especialmente en una configuración de vidriera múltiple o laminada.
12. Procedimiento para mejorar la resistencia mecánica de un sustrato transparente, especialmente de vidrio, que comprende un revestimiento de capas que tiene una función de control solar o energético de tipo de baja emisividad utilizando al menos una capa funcional, metálica, que refleja una parte de la radiación del espectro solar y que comprende al menos una capa dieléctrica C a base de [nitruro, carbonitruro, oxinitruro u oxicarbonitruro] de silicio o aluminio o de una mezcla de los dos, caracterizado por que sobre al menos una capa dieléctrica C se deposita una capa de cobertura de protección mecánica a base de óxido, siendo eventualmente este óxido subestequiométrico en oxígeno y/o estando eventualmente nitrurado, de tal manera que dicha capa protectora comprende:
- 40 a) al menos un óxido de titanio nitrurado, o
- b) al menos un óxido mixto a base de cinc y de titanio ( $ZnTiO_x$ ) o de cinc y de circonio ( $ZnZrO_x$ ), estando este óxido mixto eventualmente dopado con al menos otro elemento seleccionado entre Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Ce, Ti, Zr, Nb, Hf y Ta, siendo eventualmente este óxido sub- o supra-estequiométrico en oxígeno y/o estando eventualmente nitrurado.
- 45

- 5 13. Utilización como capa de cobertura de protección mecánica de una capa de protección mecánica a base de óxido, siendo eventualmente este óxido subestequiométrico en oxígeno y/o estando eventualmente nitrurado para mejorar la resistencia mecánica de un sustrato transparente, especialmente de vidrio, que comprende un revestimiento de capas que tiene una función de control solar o energético de tipo de baja emisividad, el cual utiliza al menos una capa funcional, metálica, que refleja una parte de la radiación del espectro solar y que comprende al menos una capa C a base de [nitruro, carbonitruro, oxinitruro u oxicarbonitruro] de silicio o de aluminio o de una mezcla de los dos, de tal manera que dicha capa de cobertura se superpone a dicha capa C comprende:
- a) al menos un óxido de titanio nitrurado, o
  - b) al menos un óxido mixto a base de cinc y de titanio ( $ZnTiO_x$ ) o de cinc y de circonio ( $ZnZrO_x$ ), estando este óxido eventualmente dopado con al menos otro elemento seleccionado entre Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Ce, Ti, Zr, Nb, Hf y Ta, siendo eventualmente este óxido mixto sub- o supra-estequiométrico en oxígeno y/o estando eventualmente nitrurado.
- 10 14. Utilización según la reivindicación 13, caracterizada por que la capa de cobertura de protección mecánica está constituida por una superposición de capas de óxidos:  $Zn_rZr_vO_x/TiO_2$ .