

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 196**

51 Int. Cl.:

B32B 33/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.02.2017 PCT/FR2017/050402**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.08.2017 WO17144822**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2017 E 17710351 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020 EP 3419827**

54 Título: **Artículo que comprende una capa de protección superior a base de óxido mixto de circonio y de aluminio**

30 Prioridad:

23.02.2016 FR 1651466

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

17.07.2020

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)
Tour Saint-Gobain, 12 place de l'Iris
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**HAGEN, JAN;
SINGH, LAURA JANE;
BENEDETTO, ALESSANDRO;
BARRIERES, FRÉDÉRIC y
LOUIS, BENOÎT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 774 196 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

Artículo que comprende una capa de protección superior a base de óxido mixto de circonio y de aluminio

La invención se refiere al campo de las capas inorgánicas delgadas, particularmente las depositadas sobre sustratos. El sustrato puede ser de vidrio, polímero, metal o cerámica, pero es ventajosamente de vidrio.

5 Se refiere más particularmente a un artículo que comprende un sustrato recubierto con una capa fina de protección transparente, en particular una capa de material duro que confiere al sustrato una gran resistencia a rayones, un coeficiente de fricción bajo y una estabilidad térmica elevada.

10 La invención también tiene por objeto el proceso de fabricación de un tal artículo, así como a su uso en numerosas aplicaciones, en particular en el campo de la decoración interior pero igualmente en el campo del acristalamiento de edificios o en el del acristalamiento de vehículos.

Las superficies de vidrio presentan un coeficiente de fricción elevado y no son muy resistentes a rayones, con la excepción de las superficies de vidrio templado, en particular de vidrio templado químicamente. Sin embargo, tal tratamiento presenta un sobre coste en el proceso de fabricación. Por lo tanto, hay que considerar alternativas.

15 Los artículos destinados a actuar sobre la radiación infrarroja se utilizan en acristalamientos denominados "de control solar" dirigidos a reducir la cantidad de energía solar entrante y/o en acristalamientos denominados "de baja emisividad" dirigidos a reducir la cantidad de energía disipada hacia el exterior de un edificio o de un vehículo. Tales artículos comprenden al menos un sustrato revestido de un apilamiento de capas delgadas que actúan sobre la radiación infrarroja, que comprenden al menos una capa funcional. Una capa funcional se deposita entre al menos dos capas a base de materiales dieléctricos.

20 La resistencia mecánica de estos apilamientos a menudo es insuficiente, sobre todo cuando la capa funcional es una capa metálica a base de plata (o capa de plata). Esta baja resistencia se traduce en la aparición a corto plazo de defectos tal como rayones, véase el desprendimiento total o parcial del apilamiento durante su uso en condiciones normales. Cualquier defecto o rayón es susceptible de alterar no solo la estética del sustrato revestido, sino también sus propiedades ópticas y energéticas.

25 El documento US2014/0220360 de este modo describe un proceso de fabricación de un artículo revestido resistente a rayones que comprende una etapa de tratamiento térmico. Después de este tratamiento térmico, el artículo revestido de una capa de óxido y/o nitruro de circonio, dopado con cobre, en particular óxido de cobre, muestra ser resistente a rayones. Sin embargo, se ha descubierto que el revestimiento divulgado en este documento presenta una menor resistencia a rayones sin este tratamiento térmico.

30 Ahora bien, para un cierto número de aplicaciones, es útil poder disponer de un sustrato de vidrio que presente una resistencia a rayones óptima sin que sea necesario, sin embargo, someterlo a un tratamiento térmico, tal como, por ejemplo, un temple térmico.

35 Existe por lo tanto una necesidad de disponer de revestimientos resistentes, con un bajo coeficiente de fricción, que permitan proteger en superficie artículos templables, es decir, artículos destinados o no a ser templados, frente a rayones sin que esta resistencia a los rayones sea dependiente de cualquier tratamiento adicional, y menos aún de un tratamiento térmico, por ejemplo, de tipo temple.

40 Contrariamente a lo esperado, resulta que un revestimiento de óxido mixto de circonio y aluminio permite proteger eficazmente los rayones de un artículo revestido, sin que dicho artículo revestido tenga que sufrir necesariamente cualquier tratamiento adicional tal como un temple o un curvado, por ejemplo, para aumentar sus propiedades de resistencia a los rayones, contrariamente a la técnica anterior mencionada anteriormente.

Además, otra ventaja del óxido mixto de circonio y aluminio es su transparencia, que es una cualidad que no posee el óxido de circonio dopado con cobre.

45 La invención tiene por tanto por objeto un artículo que comprende un sustrato particularmente transparente, estando dicho sustrato revestido en al menos una de sus caras, total o parcialmente, con una capa de protección a base de óxido mixto de circonio y aluminio. El artículo también puede comprender un revestimiento situado entre la capa de protección a base de óxido mixto de circonio y aluminio y el sustrato. La capa de protección es de preferencia la capa más externa del apilamiento que reviste dicho sustrato, es decir, la capa que está más alejada del sustrato.

50 La invención también se refiere a un artículo, tal como un acristalamiento, que comprende un sustrato, de preferencia transparente, revestido de un apilamiento de capas delgadas que actúan sobre la radiación infrarroja, que comprende al menos una capa funcional y al menos una capa de protección a base de óxido mixto de circonio y aluminio. La capa funcional puede actuar sobre la radiación solar y/o sobre la radiación infrarroja de gran longitud de onda.

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

La capa de protección se deposita por encima de al menos una parte de la capa funcional. De preferencia, la capa de protección es la última capa del apilamiento.

5 La invención consiste así en prevenir, además de los rayones, la modificación de las propiedades del apilamiento, especialmente las ópticas y térmicas, en el caso donde el sustrato portador sea sometido a un tratamiento térmico tal como curvado o temple.

El artículo según la invención puede estar curvado o no curvado y/o templado o no templado. Se dice entonces que es templable y/o curvable.

10 La invención también se refiere a un acristalamiento, en particular un acristalamiento de vehículo o un acristalamiento de edificio o que entra en la composición de una mesa, un mostrador, una placa de cocina, una pared de ducha, una división o un radiador, que comprende tal artículo templable y/o curvable.

Se entiende, en el sentido de la presente invención, por "templable" un artículo que puede estar templado o no, con vistas a su utilización. El temple es una etapa opcional que no es necesaria para la utilización del artículo ni para sus propiedades de resistencia a rayones.

15 Se entiende, en el sentido de la presente invención, por "curvable" un artículo que puede curvarse o no, en vista de su utilización. El curvado es una etapa opcional.

Estos acristalamientos pueden equipar tanto edificios como vehículos, en vista particularmente de disminuir el esfuerzo de climatización y/o de reducir un sobrecalentamiento excesivo que conlleva la importancia cada vez mayor de las superficies acristaladas en habitaciones y habitáculos o por razones de seguridad.

20 Finalmente, la invención se refiere a un proceso de fabricación de tal artículo, en el que dicha capa de protección a base de óxido mixto de circonio y aluminio se deposita:

(i) por pulverización catódica por magnetrón, en particular por co-pulverización de óxido de circonio y óxido de aluminio o por pulverización reactiva a partir de una diana de circonio y aluminio en presencia de O₂, o de una diana mixta de óxido de circonio y aluminio, o

(ii) por deposición química en fase vapor a partir de un precursor apropiado a base de circonio y aluminio, o

25 (iii) por pirólisis en fase gaseosa a presión ambiente.

Todas las características luminosas presentadas en la presente descripción se obtienen según los principios y métodos descritos en la norma europea EN 410 que se refiere a la determinación de las características luminosas y solares de los acristalamientos utilizados en el vidrio para la construcción.

30 El apilamiento se deposita por pulverización catódica asistida por un campo magnético (proceso magnetrón). Según este modo de realización ventajoso, todas las capas del apilamiento se depositan por pulverización catódica asistida por un campo magnético.

A menos que se indique lo contrario, los espesores mencionados 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 sentido de las expresiones "por encima de" y "por debajo de" e "inferior" y "superior" se consideran en relación con esta orientación. A menos que se estipule específicamente, las expresiones "por encima de" y "por debajo de" no significan necesariamente que dos capas y/o revestimientos están dispuestos en contacto entre sí. Cuando se precisa que una capa se deposita "en contacto" con otra capa o un revestimiento, esto significa que no puede haber una o varias capas intercaladas entre estas dos capas.

40 El término "óxido mixto de circonio y aluminio" cubre, a la vez, tanto el óxido de circonio dopado con aluminio, como metal, como el óxido de aluminio dopado con circonio o el óxido de circonio dopado con un material que comprende aluminio tal como óxido de aluminio o alúmina, u óxido de aluminio o alúmina dopada con óxido de circonio. Ventajosamente, la capa de protección es a base de óxido de circonio dopado con óxido de aluminio.

45 El óxido mixto de circonio y aluminio puede ser puro o puede presentar trazas de otros elementos tal como trazas de titanio, hafnio o silicio. Cuando están presentes las trazas, son ventajosamente <1% en peso en relación con el peso total del óxido mixto de circonio y aluminio.

50 Las proporciones atómicas de aluminio y circonio en la capa de protección en relación con las proporciones de todos los elementos distintos de óxido y nitrógeno presentes en la capa de protección son, por orden de preferencia creciente, superiores a 50%, superiores a 60%, superiores a 70%, superiores a 80%, superiores a 90%, superiores a 95%, superiores a 96%, superiores a 97%, superiores a 98%, superiores a 99%.

ES 2 774 196 T3

La relación atómica Al/Zr en el óxido mixto de circonio y aluminio es, por orden de preferencia creciente:

- superior a 0,05, superior a 0,06, superior a 0,08, superior a 0,10, superior a 0,12, superior a 0,14, superior a 0,16, superior a 0,18, superior a 0,20, y/o

5 - inferior a 0,50, inferior a 0,45, inferior a 0,42, inferior a 0,40, inferior a 0,38, inferior a 0,36, inferior a 0,34, inferior a 0,32, inferior a 0,30.

La relación atómica de Al/Zr en el óxido mixto de circonio y aluminio está comprendida entre 0,05 y 0,5, ventajosamente entre 0,1 y 0,4 aún más ventajosamente entre 0,2 y 0,3.

10 Las proporciones en masa de aluminio y circonio en la capa de protección en relación con las proporciones en masa de todos los elementos distintos de oxígeno y nitrógeno presentes en la capa de protección son, por orden de preferencia creciente, superiores a 50%, superiores a 60%, superiores a 70%, superiores a 80%, superiores a 90%, superiores a 95%, superiores a 96%, superiores a 97%, superiores a 98%, superiores a 99%.

Las proporciones en masa de aluminio en la capa de protección en relación con las proporciones en masa de todos los elementos distintos de oxígeno y nitrógeno presentes en la capa de protección son:

15 - superiores a 5%, superiores a 10%, superiores a 20%, superiores a 30%, superiores a 40%, superiores a 50%, y/o

- inferiores a 80%, inferiores a 60%, inferiores a 50%, inferiores a 40%, inferiores a 30%, inferiores a 20%.

Las proporciones en masa de circonio en la capa de protección en relación con las proporciones en masa de todos los elementos distintos de oxígeno y nitrógeno presentes en la capa de protección son:

20 - superiores a 10%, superiores a 20%, superiores a 40%, superiores a 50%, superiores a 60%, superiores a 70%, superiores a 80%, y/o

- inferiores a 90%, inferiores a 80%, inferiores a 70%, inferiores a 60%, inferiores a 50%.

La relación en masa de Al/Zr en el óxido mixto de circonio y aluminio es, por orden de preferencia creciente:

- superior a 0,05, superior a 0,06, superior a 0,08, superior a 0,10, superior a 0,11, superior a 0,12, superior a 0,13, superior a 0,14, superior a 0,15, y/o

25 - inferior a 3,00, inferior a 2,80, inferior a 2,60, inferior a 2,40, inferior a 2,20, inferior a 2,00, inferior a 1,80, inferior a 1,60, inferior a 1,5.

La relación en masa de Al/Zr en el óxido mixto de circonio y aluminio está comprendida entre 0,05 y 3, ventajosamente entre 0,1 y 2, aún más ventajosamente entre 0,15 y 1,5.

30 Las mediciones para la relación atómica y la relación en masa se realizan con microscopio electrónico de barrido con el método EDX.

El espesor de la capa de protección es, por orden de preferencia creciente:

- inferior a o igual a 100 nm, inferior a o igual a 50 nm o inferior a o igual a 35 nm, y/o

- superior a o igual a 2 nm, superior a o igual a 3 nm, superior a o igual a 5 nm, superior a o igual a 10 nm, superior a o igual a 15 nm.

35 El espesor de la capa de protección está, por orden de preferencia creciente, comprendido entre 1 y 100 nm, comprendido entre 2 y 50 nm, comprendido entre 5 y 35 nm.

La capa funcional se elige entre:

- una capa funcional metálica a base de plata o una aleación metálica que contiene plata,

- una capa funcional metálica a base de niobio,

40 - una capa funcional a base de nitruro de niobio,

Las capas funcionales son de preferencia capas funcionales metálicas a base de plata.

Una capa funcional metálica a base de plata comprende al menos 95,0%, de preferencia al menos 96,5% y mejor aún al menos 98,0% en masa de plata en relación con la masa de la capa funcional. De preferencia, la capa metálica funcional a base de plata comprende menos de 1,0% en masa de metales distintos a plata en relación con la masa de la capa metálica funcional a base de plata.

45

ES 2 774 196 T3

El espesor de las capas funcionales basadas en plata es, por orden de preferencia creciente, de 5 a 20 nm, de 8 a 15 nm.

5 Las capas de plata se depositan entre revestimientos a base de materiales dieléctricos que generalmente comprenden varias capas dieléctricas que permiten ajustar las propiedades ópticas del apilamiento. Estas capas dieléctricas permiten además proteger la capa de plata de las agresiones químicas o mecánicas. El apilamiento de capas delgadas comprende por tanto ventajosamente al menos una capa metálica funcional a base de plata, al menos dos revestimientos a base de materiales dieléctricos, comprendiendo cada revestimiento al menos una capa dieléctrica, de modo que cada capa metálica funcional esté dispuesta entre dos revestimientos a base de materiales dieléctricos.

10 Los revestimientos a base de materiales dieléctricos presentan un espesor superior a 15 nm, de preferencia comprendido entre 15 y 50 nm y mejor de 30 a 40 nm.

Las capas dieléctricas de los revestimientos a base de materiales dieléctricos tienen las siguientes características solos o en combinación:

- se depositan por pulverización catódica asistida por campo magnético,

15 - se eligen entre capas dieléctricas con función de barrera, a continuación "capa de barrera" o con función estabilizadora,

- se eligen entre óxidos o nitruros de uno o varios elemento(s) seleccionado(s) entre titanio, silicio, aluminio, estaño y zinc,

- tienen un espesor superior a 5 nm, de preferencia comprendido entre 8 y 35 nm.

20 Se entiende por capas de barrera, una capa de un material apto para hacer de barrera para la difusión de oxígeno y agua a alta temperatura, procedentes de la atmósfera ambiental o del sustrato transparente, hacia la capa funcional.

El material que constituye la capa de barrera intermedia se selecciona de óxidos, nitruros, carburos y sus mezclas, de preferencia de al menos un elemento elegido del grupo que comprende silicio, aluminio, estaño, titanio, circonio, hafnio, niobio, tantalio, y cromo.

25 Las capas dieléctricas con función de barrera pueden ser a base de compuestos de silicio y/o aluminio elegidos entre óxidos tales como SiO₂, nitruros tales como nitruro de silicio Si₃N₄ y nitruros de aluminio AlN, y oxinitruros SiO_xN_y, oxicarburo de silicio SiO_xC_y, carburo de silicio SiC, opcionalmente dopado con la ayuda de al menos otro elemento. Las capas dieléctricas con función de barrera también pueden ser a base de óxido de zinc y estaño u óxido de estaño SnO₂, carburo de cromo CrC, carburo de tantalio TaC, carburo de titanio TiC, carburo de circonio ZrC, nitruro de cromo CrN, nitruro de tantalio TaN, nitruro de titanio TiN y nitruro de circonio ZrN.

30

El espesor de dicha capa de barrera está comprendido entre 5 y 100 nm, ventajosamente entre 10 y 50 nm. El espesor de dicha capa de barrera es de al menos 10 nanómetros y de preferencia de al menos 20 nanómetros.

35 Se entiende por capas dieléctricas con función estabilizadora una capa de un material apto para estabilizar la interfaz entre la capa funcional y esta capa. Las capas dieléctricas con función estabilizadora de preferencia son a base de óxido cristalizado, especialmente a base de óxido de zinc, opcionalmente dopado con ayuda de al menos otro elemento, como aluminio. La o las capas dieléctricas con función estabilizadora son de preferencia capas de óxido de zinc.

40 La o las capas dieléctricas con función estabilizadora puede(n) encontrarse por encima y/o por debajo de al menos una capa metálica funcional a base de plata o de cada capa metálica funcional a base de plata, bien directamente en contacto o separadas por una capa de bloqueo. Una capa estabilizadora situada por debajo de una capa funcional también se denomina "capa de humectación".

45 La capa de humectación puede ser de material dieléctrico (i) elegido entre óxidos, nitruros, carburos, oxinitruros y oxicarburos de al menos un elemento tomado del grupo que comprende silicio, aluminio, estaño, titanio, circonio, hafnio, niobio, tantalio, zinc y cromo y siendo (ii) diferente del material que constituye dicha capa de barrera intermedia. El material dieléctrico que constituye dicha capa de humectación se elige entre óxido de titanio, óxido de silicio, nitruro de silicio, óxido de zinc y óxido de zinc y estaño. El espesor de la capa de humectación está comprendido entre 5 y 100 nm, ventajosamente entre 5 y 20 nm e incluso más ventajosamente entre 5 y 10 nm.

La capa de protección de preferencia es la última capa del apilamiento, es decir la capa más alejada del sustrato revestido con el apilamiento.

50 Los apilamientos también pueden comprender capas de bloqueo cuya función es proteger las capas funcionales evitando una degradación eventual asociada al depósito de un revestimiento a base de materiales dieléctricos o asociado a un tratamiento térmico. Según un modo de realización, el apilamiento comprende al menos una capa de bloqueo situada por debajo y en contacto con una capa metálica funcional a base de plata y/o al menos una capa de

bloqueo situada por encima y en contacto con una capa metálica funcional a base de plata.

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

5

El espesor de cada sobrecapa o subcapa de bloqueo es de preferencia:

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

Un ejemplo de apilamiento conveniente según la invención comprende:

- 10 - un revestimiento a base de materiales dieléctricos situado por debajo de la capa metálica funcional a base de plata, pudiendo comprender el revestimiento al menos una capa dieléctrica a base de nitruro de silicio y/o de aluminio,
- opcionalmente una capa de bloqueo,
- una capa metálica funcional a base de plata,
- 15 - opcionalmente una capa de bloqueo,
- un revestimiento a base de materiales dieléctricos situado por encima de la capa metálica funcional a base de plata, pudiendo comprender el revestimiento al menos una capa dieléctrica a base de nitruro de silicio y/o de aluminio,
- una capa de protección.

- 20 El artículo, es decir el sustrato transparente opcionalmente revestido con el apilamiento, no se ha tratado térmicamente, pero puede estar destinado a sufrir un tratamiento térmico a alta temperatura elegido entre un recocido, por ejemplo, recocido instantáneo tal como recocido por láser o llama, un temple y/o un curvado. La temperatura del tratamiento térmico es superior a 400°C, de preferencia superior a 450°C y mejor superior a 500°C. La implementación o no de un tratamiento térmico sobre el artículo según la invención dependerá de la aplicación para la que esté destinada el artículo. Las propiedades del artículo según la invención, demostradas en la presente memoria, particularmente la resistencia al rayado, son independientes de cualquier tratamiento térmico.
- 25

Finalmente, la invención se refiere a un acristalamiento que comprende el artículo según la invención. Puede ser, por ejemplo, un acristalamiento de un edificio o vehículo.

Los sustratos según la invención pueden elegirse entre los sustratos:

- 30 - de vidrio, ventajosamente silico-sodo-cálcico,
- de polímero, ventajosamente de policarbonato, polimetilmetacrilato de metilo, de polietileno, de tereftalato de polietileno o de naftalato de polietileno,
- de metal, ventajosamente de acero, aluminio o cobre, o
- 35 - de cerámica, ventajosamente de carburo de silicio, nitruro de silicio, nitruro de aluminio u óxido de aluminio.

Los sustratos transparentes según la invención son de preferencia de un material mineral rígido, tal como vidrio, o material orgánico a base de polímeros (o de polímero).

El vidrio es de preferencia de tipo borosilicato, alumino-borosilicato o silico-sodo-cálcico, mejor aún de tipo sílico-sodo-cálcico.

- 40 Los sustratos orgánicos transparentes según la invención también pueden ser de polímero, rígidos o flexibles. Ejemplos de polímeros convenientes según la invención comprenden especialmente:

- poliésteres tales como tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), naftalato de polietileno (PEN);
- poliácridatos tal como poli(metacrilato de metilo) (PMMA);

- 45 - policarbonatos;

- poliuretanos;
 - poliamidas;
 - poliimidas;
- 5 - polímeros fluorados como fluoroésteres tales como etilen tetrafluoroetileno (ETFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), etilen clorotrifluoroetileno (ECTFE), copolímeros etileno-propileno fluorados (FEP);
- resinas fotorreticulables y/o fotopolimerizables, tales como resinas tioleno, poliuretano, uretano-acrilato, poliéster-acrilato y
 - poliuretanos.
- 10 De preferencia, el sustrato es una hoja de vidrio, de vitrocerámica, o de un material orgánico polimérico. De preferencia es transparente, incoloro o coloreado.
- El metal se elige de preferencia entre acero, aluminio y cobre.
- La cerámica se elige de preferencia entre carburo de silicio, nitruro de silicio, nitruro de aluminio y óxido de aluminio.
- 15 El espesor del sustrato generalmente varía entre 0,5 mm y 19 mm, de preferencia entre 0,7 mm y 9 mm, especialmente entre 2 mm y 8 mm, véase entre 4 mm y 6 mm. El espesor del sustrato es de preferencia inferior o igual a 6 mm, véase 4 mm. El sustrato presenta ventajosamente una dimensión de al menos 50 cm.
- Los sustratos de material orgánico polimérico pueden tener espesores netamente más bajos, por ejemplo, comprendidos entre 25 y 100 µm.
- 20 En el caso de un sustrato de vidrio, este es de preferencia del tipo flotado, es decir, susceptible de haberse obtenido por un proceso que consiste en verter el vidrio fundido en un baño de estaño en fusión (baño "flotante"). El sustrato de vidrio también puede obtenerse por laminación entre los rodillos.
- Según un modo de realización, el artículo comprende un revestimiento situado entre dicha capa de protección y dicho sustrato. El revestimiento comprende al menos una capa. Esta o estas capas tienen por objeto conferir una funcionalidad adicional al sustrato. Según este modo de realización, el artículo comprende un apilamiento que
- 25 comprende el revestimiento y al menos una capa de protección según la invención.
- El revestimiento puede comprender, partiendo del sustrato.
- (i) al menos una capa de barrera intermedia,
 - (ii) opcionalmente al menos una capa humectante y
 - (iii) opcionalmente al menos un apilamiento de capas de baja emisividad y/o una pila de capas de control
- 30 solar.
- La invención también se refiere a un artículo que comprende un sustrato transparente, especialmente de vidrio, revestido con un apilamiento de capas delgadas que comprende:
- al menos una capa con propiedades en el infrarrojo, especialmente baja emisividad, dispuesta entre (i) una capa de humectación subyacente (que puede ser a base en óxido), ella misma dispuesta sobre un
- 35 primer revestimiento a base de material dieléctrico y (ii) una capa superior de bloqueo opcional, ella misma coronada por un segundo revestimiento a base de material dieléctrico y
- al menos una capa de protección a base de óxido mixto de circonio y aluminio y que comprende.
- La figura 1 es una vista en sección transversal de un modo de realización de un artículo revestido según la invención. Sobre la figura 1, el sustrato 1 está opcionalmente coronado por un revestimiento 2 constituido
- 40 sucesivamente, partiendo de dicho sustrato 1, de una capa 4 de barrera a la difusión de oxígeno y de iones, entre otros Na⁺, de una capa de humectación 5, después de un apilamiento de baja emisividad (6) y/o de un apilamiento de control solar (7) coronado por una capa de protección 3 a base de óxido mixto de circonio y de aluminio.
- La figura 2 es una vista en sección transversal de otro modo de realización de un artículo revestido según la invención. Sobre la figura 2, el sustrato 1 está coronado por un apilamiento constituido sucesivamente, y en el orden
- 45 (i) de una capa de barrera 4 a la difusión de oxígeno y de iones Na⁺, entre otros, (ii) de una capa de humectación 5, (iii) de una capa funcional 8 de plata, (iv) de una capa de bloqueo 9, también llamada capa "de sacrificio", después por último de nuevo (v) de una capa a base de material dieléctrico 10, (vi) de una capa barrera al oxígeno 11, (vii) coronada por una capa de protección 3 a base de óxido mixto de circonio y de aluminio.

Estas figuras 1 y 2 son muy esquemáticas y, para mayor claridad, no se respetan las proporciones en cuanto a espesores de los diversos materiales representados.

5 Una capa de protección 3, que tiene por objeto proteger el sustrato 1 de los rayones, se deposita sobre dicho sustrato, en contacto directo o no con este último. En efecto, un revestimiento 2 puede disponerse opcionalmente sobre dicho sustrato 1, de manera que se encuentra entre dicho sustrato 1 y dicha capa de protección 3. En este caso, dicha capa de protección 3 es la capa más externa del apilamiento dispuesta sobre dicho sustrato, es decir, la capa más alejada de dicho sustrato 1.

El artículo según la invención comprende de este modo al menos un sustrato 1 transparente, especialmente de vidrio, al menos una capa 3 de protección y opcionalmente un revestimiento 2.

10 Según la figura 1, este revestimiento 2 comprende, partiendo del sustrato 1:

- (i) al menos una capa 4 de barrera intermedia,
- (ii) opcionalmente al menos una capa 5 humectante y
- (iii) al menos un apilamiento 6 de capas de baja emisividad y/o un apilamiento 7 de capas de control solar.

15 Según la figura 2, el revestimiento 2 comprende de forma más detallada, partiendo del sustrato 1, además al menos una capa 4 de barrera intermedia y al menos una capa 5 de humectación,

- (i) al menos una capa 8 funcional, en particular metálica con propiedades en el infrarrojo, de preferencia a base de plata,
- (ii) opcionalmente al menos una capa 9 de bloqueo, también llamada "capa de sacrificio", colocada inmediatamente por encima de y en contacto con dicha capa 8 funcional con propiedades en el infrarrojo,
- 20 (iii) al menos una capa 10 de material dieléctrico no susceptible de modificación estructural importante, especialmente de orden cristalográfico, a alta temperatura, y
- (iv) al menos una capa 11 de barrera a base de material dieléctrico, de preferencia a base de un compuesto que comprende silicio tal como nitrato de silicio y nitrato de aluminio.

A modo de ilustración, los apilamientos o capas según la invención de este modo pueden ser del tipo:

- 25 Vidrio // Si₃N₄ o AlN // ZnO / Ag / Nb // Si₃N₄ // AlZrO
- Vidrio // Si₃N₄ // ZnO / Ag / Nb // ZnO // Si₃N₄ // AlZrO o
- Vidrio // SiO₂ o SiO_xCy // ZnO / Ag / Nb // ZnO // Si₃N₄ o AlN // AlZrO o
- Vidrio // SnO₂ // ZnO / Ag / Nb // Si₃N₄ // AlZrO.

30 La invención de este modo permite la producción de artículos resistentes a rayones, templables y/o curvables, de baja emisividad, altamente transparentes. Estas propiedades, y sobre todo la resistencia a rayones, se mantienen casi intactas si los tanto si se somete o no a los sustratos que llevan dichos apilamientos después el depósito, a tratamientos térmicos del tipo curvado, recocido o temple. También se observan muy pocas modificaciones colorimétricas, especialmente en reflexión.

35 Se deriva toda una serie de ventajas: una sola configuración de apilamiento de capas resistente a rayones para cada tipo de acristalamiento templable, es decir, tanto templados como no templados.

40 También es posible montar sin preferencia, por ejemplo, sobre una fachada de edificio, acristalamientos templados y no templados: el ojo no podrá detectar disparidades de aspecto óptico general de la fachada. También se vuelve posible vender acristalamientos revestidos no endurecidos, dejando a la discreción del comprador templarlos o no, pudiendo garantizarle una consistencia no solamente en sus propiedades ópticas y térmicas sino sobre todo en su resistencia al rayado.

Los artículos según la invención son susceptibles de tratarse térmicamente, en particular, por recocido, temple y/o curvado. Sin embargo, estén curvados o no, recocidos o templados, presentan, gracias a la invención, una dureza en superficie mejorada y constante con respecto a la técnica anterior.

45 El artículo puede estar en forma de acristalamiento monolítico, acristalamiento laminado o acristalamiento múltiple, especialmente un doble acristalamiento o un triple acristalamiento.

La capa de protección a base de óxido mixto de zirconio y aluminio puede encontrarse sobre las caras 1, 2, 3 y/o 4 para acristalamientos laminados que comprenden una capa intermedia de PVB, situada entre la cara 2 y 3 de dicho acristalamiento o sobre las caras 1, 2, 3 y/o 4 de un acristalamiento múltiple, tal como por ejemplo, un

acristalamiento doble que comprende una lama de aire o gas entre las caras 2 y 3 de dicho acristalamiento.

El artículo según la invención encuentra aplicaciones particularmente ventajosas en la fabricación

(i) de acristalamientos, especialmente de parabrisas en el sector de automóviles o de ventanas en el sector de la construcción, de espejos,

5 (ii) de artículos de mobiliario interior, tales como mesas, mostradores, placas de cocción, paredes de ducha, divisiones, radiadores y revestimientos de paredes, tales como revestimientos de fachadas, entre otros.

Los detalles y las características ventajosas de la invención surgirán ahora a partir de los siguientes ejemplos no limitantes. En todos los ejemplos, los depósitos sucesivos de capas delgadas se realizan mediante una técnica de pulverización catódica asistida por campo magnético, pero también podrían realizarse por otra técnica que permita un buen control de los espesores de capa obtenidos.

Los sustratos sobre los que se depositan los apilamientos de capas delgadas son sustratos de vidrio sílico-sodo-cálcico transparentes del tipo Planilux®, comercializados por SAINT-GOBAIN VITRAGE.

1. Medición del coeficiente de fricción:

15 En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos que siguen, el coeficiente de fricción se ha medido de la siguiente manera:

Una bola de acero de 10 mm de diámetro se frota sobre el vidrio (Ejemplo Comparativo 1) o sobre una capa de protección previamente pulverizada sobre vidrio, en los otros casos, con una carga constante de 0,5 N sobre una distancia de 10 mm, siendo el objetivo frotar la superficie del vidrio o de la capa sin degradarlo(a). El ensayo consiste en realizar un cierto número de ciclos de desgaste (1 ciclo = 1 ida y vuelta) definidos a continuación, en el mismo lugar, registrado en cada pasada dicho coeficiente y después calculando su valor promedio. Después de cada ensayo, la bola se gira en su soporte de bola para usar una nueva superficie en contacto de la capa cuando la muestra que se va a ensayar se cambia.

Ejemplo Comparativo 1:

25 Una placa de vidrio sílico-sodo-cálcico de 2,1 mm de espesor se somete a uno o varios ciclos de desgaste que van de 2 a 10 ciclos, permitiendo que se muestre la resistencia al rayado del vidrio.

Ejemplo Comparativo 2:

30 Una capa de protección de TiOx de 20 nm de espesor se deposita mediante pulverización catódica por magnetrón sobre una placa de vidrio idéntica a la del Ejemplo Comparativo 1. Como anteriormente, el Ejemplo Comparativo 2 se somete a uno o más ciclos de desgaste que van de 2 a 10 ciclos, permitiendo que se muestre la resistencia al rayado del vidrio.

Ejemplo Comparativo 3:

35 Una capa de protección de TiOx de 20 nm de espesor se deposita mediante pulverización catódica por magnetrón sobre una placa de vidrio idéntica a la del Ejemplo Comparativo 1. La placa de vidrio revestida de este modo se somete a continuación a un tratamiento térmico a 640°C durante 10 minutos. Como previamente, el Ejemplo Comparativo 3 se somete a uno o más ciclos de desgaste que van de 2 a 10 ciclos, permitiendo que se muestre la resistencia del vidrio al rayado.

El coeficiente de fricción medido se reporta para cada caso en la figura 3. La figura 3 representa el coeficiente de fricción como una función del número de ciclos de desgaste:

- (i) para el vidrio desnudo (véase los puntos "vidrio 1" en la gráfica),
- 40 (ii) para una capa de protección de 20 nm de TiOx depositado en una lama de vidrio (véase los puntos "TiOx" en la gráfica) y
- (iii) para una capa de protección de 20 nm de TiOx depositado en una lama de vidrio, después del tratamiento térmico (véase los puntos "TiOx T" en la gráfica).

45 El coeficiente de fricción medido para el vidrio desnudo es 0,7, mientras que es de aproximadamente 0,4 para los Ejemplos Comparativos con una capa de protección de óxido de titanio, antes o después del endurecimiento.

Ejemplos Comparativos 4a a 12a:

Una capa de protección de 20 nm de espesor de ZrOx:CuO, cuyo contenido de Cu y Zr se da para cada Ejemplo Comparativo 4a a 12a en la tabla 1 a continuación, se deposita mediante pulverización catódica por magnetrón, en particular, mediante co-pulverización de óxido de circonio y óxido de cobre en una placa de vidrio idéntica a la del

Ejemplo Comparativo 1.

Ejemplos Comparativos 4b a 12b

5 Como para los Ejemplos Comparativos 4a a 12a, una capa de protección de 20 nm de espesor de ZrOx:CuO, cuyo contenido de Cu y Zr se da para cada Ejemplo Comparativo 4b a 12b en la tabla 1 siguiente, se deposita mediante pulverización catódica por magnetrón, en particular, mediante co-pulverización de óxido de circonio y óxido de cobre en una placa de vidrio idéntica a la del Ejemplo Comparativo 1. Las placas de este modo revestidas se someten a continuación a un tratamiento térmico a 640°C durante 10 minutos.

10 La Tabla 1 siguiente no sólo proporciona los porcentajes en peso de Cu y Zr, sino también la relación de peso resultante de Cu/Zr, de cada Ejemplo Comparativo 4a a 12a que no ha sufrido tratamiento térmico, y de cada Ejemplo Comparativo 4b a 12b que ha sufrido tratamiento térmico.

Tabla 1: * porcentaje en peso con relación al peso total de Cu y Zr

Ej. Comp.	4 a o b	5 a o b	6 a o b	7 a o b	8 a o b	9 a o b	10 a o b	11 a o b	12 a o b
% de Cu*	3,1	3,8	4,8	5,4	7,3	8,6	11,9	13,8	15,8
% de Zr*	96,9	96,2	95,2	94,6	92,7	91,4	88,1	86,2	84,2
Cu/Zr	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08	0,09	0,14	0,16	0,19

Los Ejemplos Comparativos 4a a 12a y 4b a 12b se someten a continuación a uno, 4 o 15 ciclos de desgaste. Los resultados se reagrupan en los gráficos de las Figs. 4 (sin tratamiento térmico) y 5 (después de tratamiento térmico).

15 La figura 4 representa el coeficiente de fricción para una capa de protección de ZrOx:CuO de los Ejemplos Comparativos 4a a 12a depositada sobre lamas de vidrio, estando dichas lamas de vidrio de este modo revestidas se sometieron a ciclos de desgaste 1, 4 o 15. La composición del Ejemplo Comparativo 4a tiene el contenido más bajo de Cu y la composición del Ejemplo Comparativo 12a tiene el contenido más alto de Cu de los Ejemplos Comparativos 4a a 12a.

20 La figura 5 representa el coeficiente de fricción para una capa de protección de ZrOx:CuO de los Ejemplos Comparativos 4b a 12b depositada sobre lamas de vidrio, las lamas de vidrio así revestidas habiendo sufrido un tratamiento térmico antes de experimentar ciclos de desgaste 1, 4 o 15. La composición del Ejemplo Comparativo 4b tiene el contenido más bajo de Cu y la composición del Ejemplo Comparativo 12b tiene el contenido más alto de Cu de los Ejemplos Comparativos 4b a 12b.

25 En las Figs. 4 y 5 la flecha que va de “-” a “+” indica que el contenido Cu en la capa de protección de los ejemplos comparativos mencionados aumenta en el sentido indicado por la flecha.

Para la figura 4: se constata que el dopaje con Cu del ZrOx no ejerce influencia en el coeficiente de fricción hasta el Ejemplo Comparativo 10a (muy dopado con Cu). Mientras que para los Ejemplos Comparativos que siguen, el dopaje tiene una fuerte influencia y el coeficiente de fricción aumenta muy marcadamente para exceder 0,7.

30 Para la figura 5: los coeficientes de fricción para las capas de ZrOx:Cu templado son más bajos. Hasta el Ejemplo Comparativo 8b, no hay influencia del dopaje con cobre sobre el coeficiente de fricción: este último es constante a 0,1, incluso después de 15 ciclos de desgaste. Por otro lado, para los Ejemplos Comparativos que siguen, el dopaje con cobre tiene una influencia sobre los valores de coeficiente de fricción y se constata un aumento regular que alcanza 0,35 para el Ejemplo Comparativo 12b (éste el más fuertemente dopado).

35 **Ejemplos 13a a 21a según la invención:**

Una capa de protección de 20 nm de espesor de ZrOx:AlOx, cuyo contenido de Al y Zr se da para cada Ejemplo 13a a 21a en la tabla 2 siguiente, se deposita mediante pulverización catódica por magnetrón, en particular, mediante co-pulverización de óxido de circonio y óxido de aluminio en una placa de vidrio idéntica a la del Ejemplo Comparativo 1.

40 La capa de protección a base de óxido mixto de circonio y aluminio no comprende otros elementos distintos de nitrógeno y oxígeno.

Ejemplos 13b a 21b según la invención:

45 Como para los Ejemplos 13a a 21a, una capa de protección de 20 nm de espesor de ZrOx:AlOx se deposita mediante pulverización catódica por magnetrón, en particular, mediante co-pulverización de óxido de circonio y óxido de aluminio en una placa de vidrio idéntica a la del Ejemplo Comparativo 1. Las placas revestidas de este modo se sometieron a continuación a un tratamiento térmico a 640°C durante 10 minutos.

La tabla 2 a continuación proporciona:

- los porcentajes en peso de Al y Zr con relación al peso total de Al y de Zr en el óxido mixto de Zr y Al, y
- la relación en peso de Al y Zr resultante, para cada Ejemplo 13a a 21a, que no ha sufrido tratamiento térmico y para cada Ejemplo 13b a 21b, que ha sufrido tratamiento térmico.

5 Las mediciones se han realizado con un microscopio electrónico de barrido mediante el método EDX.

Tabla 2: ** porcentaje en peso con relación al peso total de Zr y Al.

Ej.	13 a o b	14 a o b	15 a o b	16 a o b	17 a o b	18 a o b	19 a o b	20 a o b	21 a o b
% de Al**	17,2	21,8	32,3	36,3	43,2	43,6	47,2	50	53,4
% de Zr**	82,8	78,2	67,7	63,7	56,8	56,4	52,8	50	46,6
Al/Zr	0,21	0,28	0,48	0,57	0,76	0,77	0,89	1	1,15

Los ejemplos 13a a 21a y 13b a 21b se someten a continuación a 1, 4 o 15 ciclos de desgaste. Los resultados se reagrupan en las gráficas de las Figs. 6 (sin tratamiento térmico) y 7 (después del tratamiento térmico).

10 La figura 6 representa el coeficiente de fricción para una capa de protección de ZrOx:AlOx de los Ejemplos 13a a 21a según la invención depositada sobre lamas de vidrio, dichas lamas de vidrio así revestidas habiéndose sometido a ciclos de desgaste 1, 4 o 15. La composición del Ejemplo 13a tiene el contenido más bajo de Al y la composición del Ejemplo 21a tiene el contenido más alto de Al de los Ejemplos 13a a 21a.

15 La figura 7 representa el coeficiente de fricción para una capa de protección de ZrOx:AlOx de los Ejemplos 13b a 21b según la invención, depositada sobre lamas de vidrio, las lamas de vidrio así revestidas sometiéndose a un tratamiento térmico antes de sufrir ciclos de desgaste 1, 4 o 15. La composición del Ejemplo 13b tiene el contenido más bajo de Al y la composición del Ejemplo 21b tiene el contenido más alto de Al de los Ejemplos 13b a 21b.

En las figuras 6 y 7, respectivamente, la flecha que va de “-” a “+” indica que el contenido de Al, en la capa de protección de los ejemplos mencionados, aumenta en el sentido indicado por la flecha.

20 Para la figura 6: se constata que el dopaje con Al no ejerce influencia sobre el coeficiente de fricción que permanece estable y bajo a 0,15.

Para la figura 7: el coeficiente de fricción es un poco más bajo todavía y próximo a 0,1.

25 En el marco de la invención, se observa un coeficiente de fricción bajo del orden de 0,1 a 0,15, que no está influenciado por el nivel de dopaje con Al en el óxido mixto de Zr y Al, tanto si se aplica tratamiento térmico o no (véanse las figuras 7 y 6), contrariamente al caso del ZrOx:Cu (véanse las figuras 4 y 5) y en todos los casos es mucho menor que el coeficiente de fricción medido para el vidrio desnudo o para los Ejemplos Comparativos con una capa de protección de óxido de titanio, antes o después de temple (véase la figura 3).

2. Medida de la carga crítica de daño

30 En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos que siguen, se ha medido la carga crítica Lc de daño de la siguiente manera. Una bola de acero de 1 mm de diámetro se frota sobre el vidrio (Ejemplo Comparativo 1) o sobre una capa de protección previamente pulverizada sobre el vidrio, en los otros casos, con una carga creciente que aumenta de 0,03N y 30N a una velocidad de carga de 15 N/minuto sobre una longitud de rayón de 10 mm, y a una velocidad de desplazamiento de 5 mm/minuto. Entre cada rayón, la bola se gira para renovar la zona de contacto. Cada vez se han realizado cinco rayones para determinar un valor medio de carga crítica Lc. La carga crítica Lc corresponde a la

35 la carga en la que la capa de protección cede.

Ejemplos	Lc (N)
Ej. Comp. 1	11,5
Ej. 13a a 21a	> 30
Ej. 13b a 21b	> 30
Ej. Comp. 5a	25
Ej. Comp. 11a	6
Ej. Comp. 6b	27
Ej. Comp. 10b	11

ES 2 774 196 T3

Ej. Comp. 2	5
Ej. Comp. 3	9

La carga crítica L_c es de $11,5 \pm 3,2$ N para el vidrio desnudo (Ejemplo Comparativo 1).

5 La carga crítica L_c es superior a 30 N, que es extremadamente elevada, para todos los ejemplos según la invención (Ejemplos 13a a 21a y 13b a 21b), independientemente del contenido de Al en el óxido mixto de Zr y Al, y si han sufrido o no un temple. Además, se constata una ausencia de fisuración para todos los ensayos realizados en las muestras.

10 Es superior a la carga crítica de los Ejemplos Comparativos con una capa de ZrOx:Cu que ha sufrido un temple (Ejemplos Comparativos 4b a 12b) o que no ha sufrido temple (Ejemplos Comparativos 4a a 12a). En general, la L_c baja cuando el dopaje de Cu en el ZrOx aumenta. De este modo, pasa de 25 N para el Ejemplo Comparativo 5a para llegar a 6 N para el Ejemplo Comparativo 11a y pasa de 27 N para el Ejemplo Comparativo 6b para llegar a 11 N para el Ejemplo Comparativo 10b.

15 En el caso de los Ejemplos Comparativos con una capa de TiOx que no ha sufrido tratamiento térmico (Ejemplo Comparativo 2), la carga crítica L_c observada es de solamente 5 N, mientras es 9 N en el caso de los Ejemplos Comparativos con una capa de TiOx que ha sufrido un tratamiento térmico (Ejemplo Comparativo 3). En este caso, se observa un efecto de aumento de la L_c por el temple.

En conclusión, se observa que la capa de protección a base de óxido mixto de circonio y aluminio según la invención es la más eficiente. En efecto, se obtiene una carga crítica de daño L_c superior a 30 N y un coeficiente de fricción bajo de 0,15 para la capa de protección que no ha sufrido temple y de 0,1 para la capa de protección después del temple, independientemente del nivel de aluminio en el óxido mixto de circonio y aluminio.

20

REIVINDICACIONES

1. Artículo que comprende un sustrato, particularmente transparente, estando dicho sustrato revestido sobre al menos una de sus caras, total o parcialmente, con una capa de protección a base de óxido mixto de circonio y aluminio.
- 5 2. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa de protección a base de óxido mixto de circonio y aluminio es la capa que está más alejada del sustrato.
3. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la relación atómica de Al/Zr en el óxido mixto de circonio y aluminio está comprendido entre 0,05 y 0,5, ventajosamente entre 0,1 y 0,4 aún más ventajosamente entre 0,2 y 0,3.
- 10 4. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las proporciones atómicas de aluminio y circonio en la capa de protección con respecto a las proporciones de todos los elementos distintos a oxígeno y nitrógeno son superiores a 50%.
5. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las proporciones en masa de aluminio en la capa de protección con respecto a las proporciones en masa de todos los elementos distintos a oxígeno y nitrógeno presentes en la capa de protección son superiores a 10% e inferiores a 60%.
- 15 6. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las proporciones de masa de circonio en la capa de protección con respecto a las proporciones de masa de todos los elementos distintos a oxígeno y nitrógeno presentes en la capa de protección son superiores a 40% e inferiores a 90%.
7. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el espesor de la capa de protección está comprendido entre 1 y 100 nm.
- 20 8. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende un revestimiento situado entre dicha capa de protección y el sustrato.
9. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el sustrato está revestido con un apilamiento de capas delgadas que comprende al menos una capa funcional, de preferencia metálica, y al menos una capa de protección a base de óxido mixto de circonio y aluminio.
- 25 10. Artículo según la reivindicación precedente, caracterizado porque la capa de protección a base de óxido mixto de circonio y aluminio está situada por encima de la capa funcional.
11. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, caracterizado porque el apilamiento de capas delgadas comprende al menos una capa metálica funcional a base de plata, al menos dos revestimientos a base de materiales dieléctricos, comprendiendo cada revestimiento al menos una capa dieléctrica, de modo que cada capa metálica funcional esté dispuesta entre dos revestimientos a base de materiales dieléctricos.
- 30 12. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes tal que el sustrato transparente es:
 - de vidrio, especialmente de sílico-sodo cálcico, o
 - de polímero, particularmente de policarbonato, poli(metacrilato) de metilo, polietileno, tereftalato de polietileno o naftalato de polietileno,
- 35 13. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se trata térmicamente, en particular por recocido, temple y/o curvado.
14. Acristalamiento, en particular un acristalamiento de vehículo o un acristalamiento de edificio o acristalamiento incluido en la composición de una mesa, un mostrador, una placa de cocina, una pared de ducha, una división o un radiador, caracterizado porque comprende un artículo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 40 15. Proceso de fabricación de un artículo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que dicha capa de protección a base de óxido mixto de circonio y aluminio se deposita:
 - (i) por pulverización catódica por magnetrón, en particular por co-pulverización de óxido de circonio y óxido de aluminio o por pulverización reactiva a partir de una diána de circonio y aluminio en presencia de O₂, o de una diána mixta de óxido de circonio y aluminio, o
 - 45 (ii) por depósito químico en fase vapor a partir de un precursor adecuado a base de circonio y aluminio, o
 - (iii) por pirólisis en fase gaseosa a presión ambiental.

Fig.1

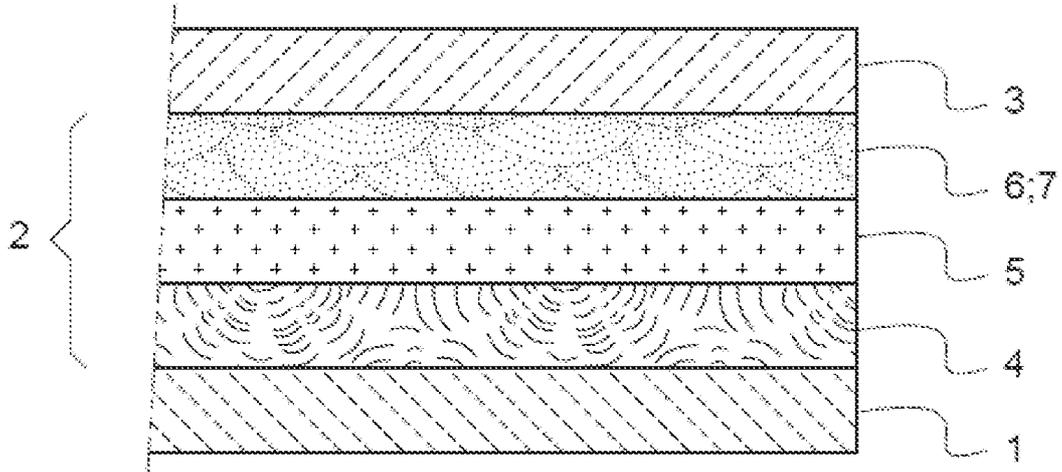


Fig.2

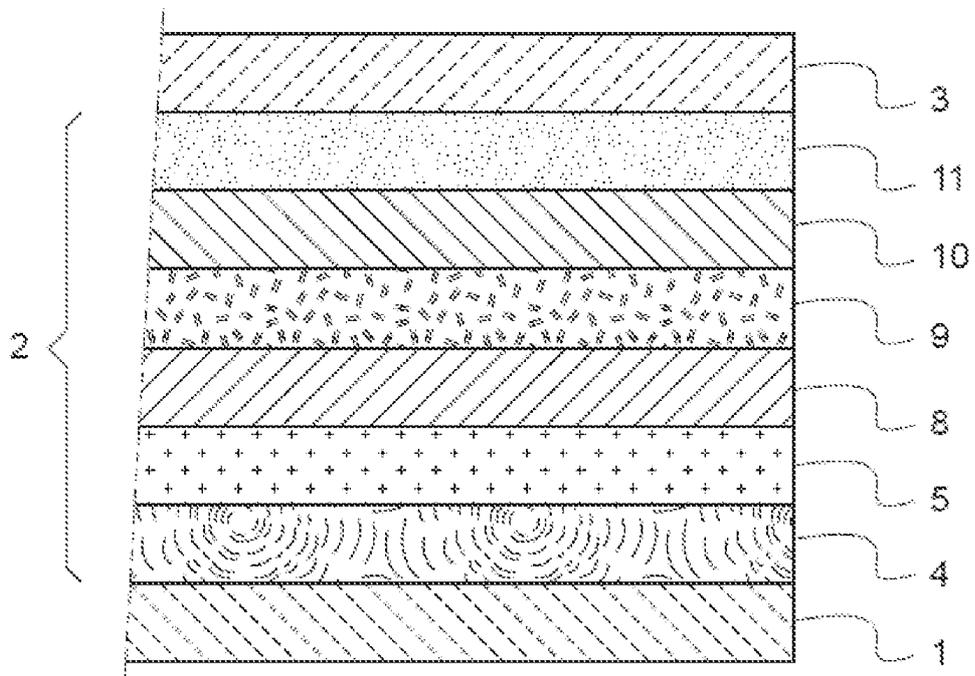


Fig.3

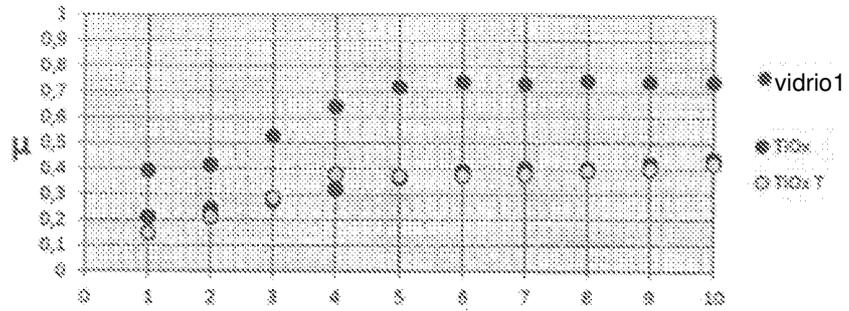


Fig.4

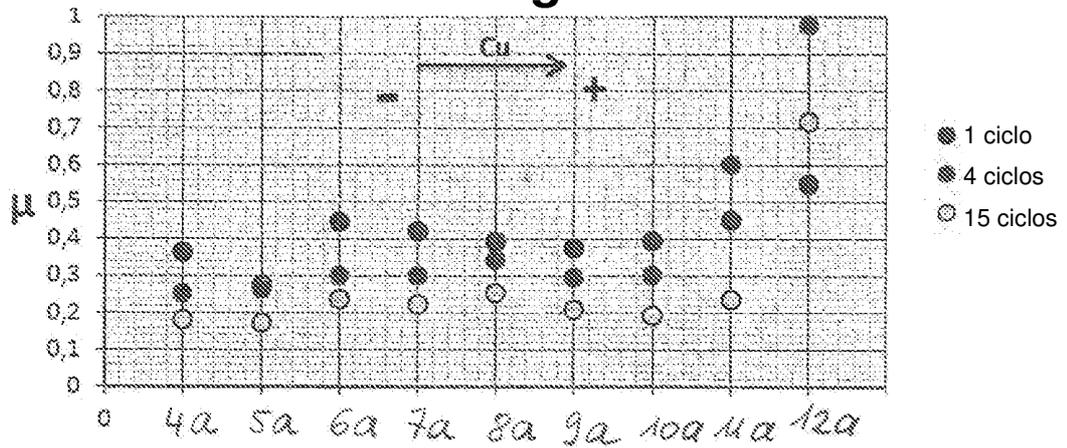


Fig.5

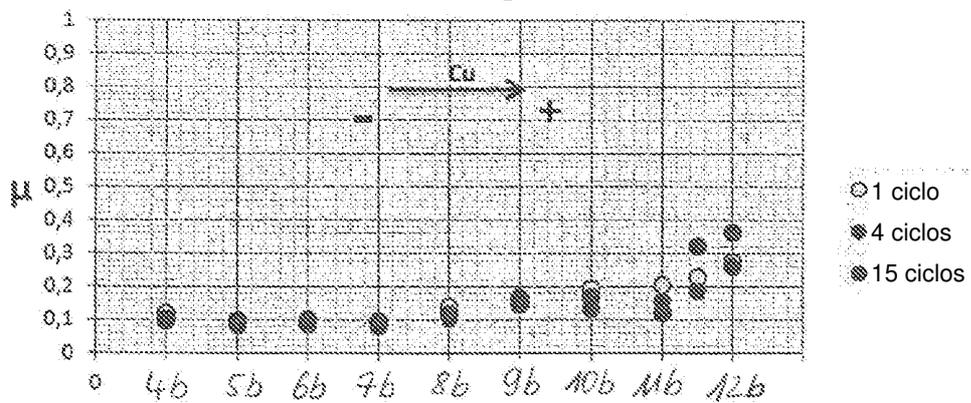


Fig.6

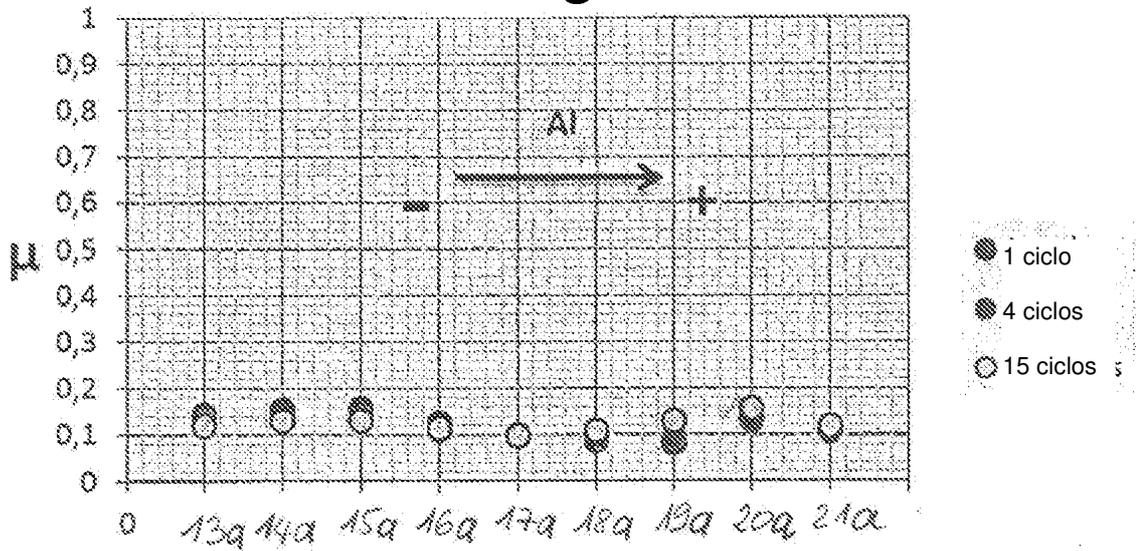


Fig.7

