

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 814 249**

51 Int. Cl.:

C03C 17/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.03.2008 PCT/EP2008/053166**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2008 WO08113786**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2008 E 08717902 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 2137116**

54 Título: **Acrilamiento de baja emisividad**

30 Prioridad:

19.03.2007 EP 07104429

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

26.03.2021

73 Titular/es:

**AGC GLASS EUROPE (100.0%)
Avenue Jean Monnet 4
1348 Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

**DEPAUW, JEAN-MICHEL y
DI STEFANO, GAËTAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 814 249 T3

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

DESCRIPCIÓN

Acristalamiento de baja emisividad

5 La presente invención se refiere a los acristalamientos de baja emisividad, dicho de otra forma, a los acristalamientos que reflejan una parte muy grande de los rayos infrarrojos y dejan pasar los rayos de la longitud de onda del espectro visible. Más concretamente, la invención se refiere a los acristalamientos de baja emisividad que conservan o mejoran sus características opto-energéticas cuando son sometidos a un tratamiento térmico intenso tal como un templado térmico y/o una operación de curvado.

10 Los acristalamientos de baja emisividad y de transmisión luminosa elevada se obtienen tradicionalmente aplicando a una hoja de vidrio una fina capa metálica, en particular una capa a base de plata, que está protegida contra las diversas alteraciones posibles mediante capas protectoras de naturaleza dieléctrica.

Las capas se aplican mediante una técnica de deposición bajo vacío del tipo llamado «pulverización catódica», el material de las capas se obtiene a partir de objetivos bombardeados por partículas ionizadas que separan los elementos del objetivo los cuales, eventualmente, después de la reacción con los componentes de la atmósfera se depositan sobre la hoja de vidrio que constituye el sustrato.

15 La estructura básica tradicional, cuando el conjunto tiene una sola capa de plata, es del tipo:

vidrio/ dieléctrico I/Ag/barrera/dieléctrico II

20 En este tipo de estructura, la capa de barrera se implementa esencialmente para proteger la capa de plata metálica de una posible degradación durante la aplicación de la capa dieléctrica II. Este es el caso en particular cuando esta última se deposita mediante una técnica denominada "reactiva" en la que la deposición se realiza a partir de objetivos metálicos en una atmósfera que reacciona con el metal depositado, en particular una atmósfera oxidante o que contiene nitrógeno.

25 Los dieléctricos I y II tienen varias funciones. Son necesarios para constituir un filtro de interferencias que permita reducir la reflexión de las longitudes de onda visibles y, en consecuencia, permita aumentar la transmisión luminosa. También se implementan para que la fracción reflejada en el espectro visible conduzca a la mayor neutralidad de color posible y, en particular, que la reflexión no dé lugar a tonos púrpuras para satisfacer las preferencias del cliente en este sentido. Además, la elección de capas dieléctricas, o sistemas de capas dieléctricas, es tal para que se obtenga la neutralidad de reflexión para el mayor intervalo de ángulos de incidencia con respecto al acristalamiento.

30 Aparte de estas funciones propiamente ópticas, las capas dieléctricas deberían conducir en la medida de lo posible a la formación de una capa metálica cuyas propiedades estén optimizadas. Para la misma cantidad de metal depositado, la capa puede conducir de hecho a una emisividad más o menos alta dependiendo de la manera en la que se forme en contacto con los dieléctricos y en particular con el dieléctrico I. La patente US 5 110 662, enseña así que el uso de una capa de óxido de zinc de pequeño grosor inmediatamente debajo de la capa metálica permite mejorar significativamente las propiedades del conjunto, en particular en lo que respecta a la emisividad. Esta mejora parece provenir de la estructura de esta capa de zinc que presentaría una interfaz muy regular con la capa metálica depositada, favoreciendo el crecimiento de esta última en una estructura bien controlada.

35 Para múltiples aplicaciones, los acristalamientos con los sistemas de revestimiento deben poder resistir un tratamiento térmico del tipo de curvado/templado. En estos tratamientos que llevan el acristalamiento a temperaturas que pueden alcanzar e incluso superar los 600 °C durante varios minutos, los sistemas de capas pueden modificarse. Según las condiciones, estas modificaciones pueden mejorar ciertas propiedades, en particular la emisividad, por lo que parece ser una transformación de la estructura cristalina de las capas a base de plata. Pero esto requiere una elección muy particular de los conjuntos de capas. De no ser así, en general se observa una degradación de una o más de las propiedades fundamentalmente buscadas para estos acristalamientos, ya se trate por ejemplo de la emisividad, de la coloración en reflexión o incluso la apariencia de un velo («neblina»).

45 Los sistemas implementados son el resultado de difíciles selecciones, tanto en lo que concierne a los materiales de las capas como a su disposición en estos apilamientos, pudiendo repercutir negativamente la modificación de una característica para mejorar una propiedad en otras propiedades.

50 Por otra parte, los requisitos en materia de rendimientos de aislamiento son siempre aumentados. Si los acristalamientos, ya puedan templarse o no, con una emisividad de menos de 0,04 respondían a las reglamentaciones hasta hace poco, las reglamentaciones más estrictas ahora requieren acristalamientos cuya emisividad no exceda de 0,038, o, según los términos, de estas reglamentaciones, en las que el coeficiente u , para un acristalamiento aislante compuesto por dos hojas de vidrio de 4 mm de grosor, estando el sistema de capas en posición 3 y siendo el espacio entre las hojas de 90% de argón y 10% de aire seco, es tal que

$$u \leq 1,1 \text{ W/m}^2$$

Para conseguir estas prestaciones térmicas, un medio conocido consiste en incrementar el grosor de la capa o de las capas de plata. Al hacer esta modificación, el sistema permanece inalterado por lo demás, se sabe que se pierde la neutralidad de color en la reflexión. Los acristalamientos modificados proporcionan una reflexión de color púrpura.

5 Para restablecer una cierta neutralidad en el sistema de interferencia que constituye el sistema de capas, se sabe que entonces es necesario aumentar simultáneamente el camino óptico correspondiente a las capas ubicadas debajo de la plata. Esta manera de proceder no deja de afectar a otras propiedades, en particular la transmisión luminosa o la formación de velo.

10 Para obtener el mejor compromiso entre una buena transmisión luminosa y una buena neutralidad, también es una práctica conocida utilizar bajo la plata capas con un índice de refracción elevado para limitar el aumento de grosor de estas capas dieléctricas y los inconvenientes que se derivan de ello.

15 Entre las capas que cumplen esta condición, el óxido de titanio tiene la ventaja, además de un costo relativamente bajo, de una buena transmisión luminosa y una gran estabilidad química. Por esta razón, el uso de capas de óxido de titanio puede parecer ventajoso. Esta utilización lo es efectivamente para los acristalamientos que no se someten a un tratamiento térmico posterior a la formación de las capas. Por tanto, para estos acristalamientos, los sistemas incluyen a menudo una capa más o menos gruesa de óxido de titanio. Por ejemplo, los documentos WO 2006/097513, EP 1 538 131, EP 0 995 724, DE 10 2005 039 707 o WO 00/72053 describen estos acristalamientos.

20 Por experiencia, los inventores han observado que la introducción de una capa de titanio entre las situadas bajo la capa de plata conducía a una degradación de las propiedades de esta capa después de que el acristalamiento haya sido sometido a un tratamiento térmico del tipo curvado/templado. Esta degradación se observa incluso aunque la capa de plata ni siquiera está en contacto con la capa de titanio.

Aunque no se ha completado el estudio de los mecanismos emprendidos por los inventores, parece que esta alteración está ligada a una alteración de la estructura del sistema de capas inicialmente depositadas. El tratamiento térmico tendría como consecuencia una perturbación de la interfaz de la capa de plata con las capas con las que se encuentra en contacto.

25 Esta modificación, que podría provenir de la de las capas contiguas, también puede ser inducida por contraposición, por capas que no están en contacto directo con la plata. El primer caso es aquel, por ejemplo, en el que una capa sobre la que descansa la plata tiene una interfaz irregular como la que proviene de una estructura en columnas demasiado marcada. Una estructura de este tipo se puede encontrar por ejemplo en las capas de óxido de zinc de grosor excesivo, mientras que incluso una capa de poco grosor, como se indicó anteriormente, es por el contrario muy favorable para el crecimiento de una capa de plata que presenta buenas propiedades.

30 Parece, por una razón que no está perfectamente analizada, que la presencia de una capa de óxido de titanio que necesariamente tiene un cierto grosor para desempeñar la misión de capa anti-reflectante en el sistema de interferencia, conduce a una reordenación de la estructura de este sistema cuando se somete a un tratamiento térmico de tipo curvado/templado.

35 Se sabe que el óxido de titanio está presente en varias estructuras dependiendo de las condiciones en las que se forma la capa. En las condiciones que influyen en la estructura de esta capa, se han identificado varios factores. Interviene la naturaleza de la atmósfera en la que se realiza la "pulverización catódica", en particular la concentración de oxígeno de esta atmósfera. Otro factor previamente reconocido es la velocidad con la que se obtiene la deposición. En todos los casos, los estudios sobre la naturaleza de las capas muestran que el óxido de titanio es o bien amorfo o bien en forma de rutilo, o bien en forma de anatasa, o incluso, y esta es la gran mayoría de los casos, en forma de una mezcla de estas diversas formas.

40 También se sabe que las condiciones en las que se colocan las capas pueden conducir a una modificación progresiva de su estructura. Los inventores han constatado que las capas de óxido de titanio sometidas a tratamientos térmicos sufren modificaciones en su estructura, modificaciones que parecen ser la causa de la alteración de las propiedades de las capas situadas directamente o encima de ellas.

45 Por tanto, un objetivo de la invención es, en un sistema que comprende al menos una capa a base de óxido de titanio, proponer medios que permitan asegurar que la estructura de esta capa permanezca sustancialmente inalterada cuando se somete a un tratamiento térmico del tipo de curvado/templado.

50 Otro objeto de la invención es proponer sistemas de capas que comprenden al menos una capa a base de plata bajo la cual se encuentra una capa a base de óxido o de oxi-nitrato de titanio que tiene esta propiedad de conservar sustancialmente su propia estructura sometida a estos tratamientos.

55 Otro objeto de la invención es proporcionar acristalamientos que incluyen un conjunto de capas de las que al menos una capa de plata que refleja selectivamente los infrarrojos, y capas dieléctricas no reflectantes situadas por encima y por debajo de la capa de plata, en la parte inferior. Siendo al menos una capa situada debajo de la plata, una capa a base de óxido de titanio que presenta esta propiedad de conservar sustancialmente su estructura incluso sometida a estos tratamientos térmicos.

Un objeto de la invención también es proponer acristalamientos templados y/o curvados que comprenden los sistemas de capas indicados anteriormente.

Para hacer esto, la invención tiene por objeto un acristalamiento revestido según la reivindicación 1.

5 Los inventores han demostrado que estos objetivos podrían alcanzarse, al menos en parte, constituyendo capas a base de óxido o de oxi-nitruro de titanio de tipo $TiMO_x$ o $TiMO_xNy$, en las que M es metal o más metales o silicio, introduciéndose estos metales o silicio en tales cantidades que modifican la estructura de la capa para hacerla prácticamente insensible a los tratamientos térmicos de tipo curvado/templado.

10 Los inventores, partiendo de la constatación de que los cambios de estructura cristalina resultantes de los tratamientos térmicos considerados inducen modificaciones, en particular en la interfaz de las capas, asocian estas modificaciones con la alteración de las propiedades de las capas de plata situadas por encima de estas capas a base de óxido de titanio.

15 De manera ventajosa, los inventores también proponen elegir el metal o los metales o el silicio que entran en la composición de la capa a base de óxido o de oxi-nitruro de titanio según su contribución específica a las propiedades buscadas para la capa en cuestión. En particular, según la invención, es ventajoso utilizar metales cuyos óxidos u oxi-nitruros ofrezcan simultáneamente una buena transparencia a longitudes de onda del espectro visible, así como un índice de refracción relativamente alto.

Aparte del silicio, entre los metales combinados con titanio en la capa a base de óxido de titanio, se utilizan ventajosamente según la invención uno o más metales del grupo que comprende: Zr, Ta, Nb, V, Nd, Ce, Hf, W, Mo, La, Y.

20 Siendo los metales preferidos aquellos cuyos óxidos tienen los índices de refracción más altos, se usan lo más preferiblemente Zr, Ta, Nb solos o como una mezcla, y más particularmente Zr. La elección de los metales adicionales es preferiblemente tal que los óxidos de $TiMO_x$ o los oxi-nitruros de $TiMO_xNy$ tengan un índice de refracción superior a 2,2 y ventajosamente superior a 2,3.

25 Los metales o el silicio en las capas a base de óxido u oxi-nitruro de titanio se introducen ventajosamente a partir de objetivos metálicos o de silicio, u objetivos cerámicos, correspondientes a las composiciones deseadas de modo que el depósito obtenido corresponda efectivamente a una mezcla íntima de los óxidos metálicos, o de silicio, mezcla que se opone a la formación de estructuras cristalográficas regulares de dimensiones significativas.

La deposición, en particular para los óxidos, se realiza preferentemente en atmósfera oxidante. Para los objetivos cerámicos, la atmósfera puede ser neutra, en particular de argón, o ligeramente oxidante. Para los objetivos metálicos o de silicio, la atmósfera es oxidante.

30 Los oxi-nitruros se depositan en una atmósfera que incluye nitrógeno. Como se sabe, el titanio reacciona más fácilmente con el oxígeno que con el nitrógeno. Para obtener la formación de estos oxi-nitruros, la proporción de nitrógeno en la atmósfera del depósito debe ser relativamente importante. Como indicación si la deposición se realiza a partir de cátodos metálicos en una atmósfera que contiene simultáneamente oxígeno y nitrógeno, la relación N_2/O_2 será ventajosamente superior a 2 para tener una cantidad significativa de nitrógeno en el oxi-nitruro. Esta proporción puede variar hasta 3 o 4 para obtener un contenido de nitrógeno en el oxi-nitruro que sea superior al 10%.

35 La presencia de nitrógeno en el oxi-nitruro de titanio, como la del metal o del silicio adicional, tiende a hacer menos fácil la transformación estructural del óxido de titanio durante el tratamiento térmico. Sin embargo, el nitrógeno del oxi-nitruro de titanio puede conducir a aumentar el coeficiente de extinción de la capa, dicho de otra manera, a reducir un poco la transmisión luminosa y a favorecer la aparición de un velo. Por estas razones, la presencia de nitrógeno debe controlarse bien para optimizar las propiedades.

40 De manera general, la presencia de nitrógeno en el oxi-nitruro de titanio modificado, no excede habitualmente del 30% en la relación N_2/O_2 y preferiblemente es inferior a 25% y particularmente de manera preferible es inferior a 20%.

45 Cuanto mayor es el contenido de metal o silicio suplementario, mayor es el «desorden» establecido en la estructura del óxido de titanio y, por lo tanto, es menos probable que el óxido de titanio constituya una red modificable bajo el efecto de un tratamiento térmico de tipo curvado templado. Por el contrario, el uso de una alta proporción de metales o de silicio suplementarios tiende a reducir el índice de refracción del conjunto, presentando el óxido de titanio el índice más alto.

Para obtener un efecto estabilizador significativo, el contenido de metal o de silicio adicional es de al menos un 10% atómico con respecto al Ti en la mezcla. Es preferiblemente superior al 15% y de forma especialmente preferida superior al 20%.

Para conservar de la mayor manera posible las propiedades del óxido de titanio base de la capa, la proporción atómica de metal o silicio adicional es preferiblemente como máximo de 60% y preferiblemente no supera el 50%.

50 Para una modificación significativa de estas trayectorias ópticas, el grosor de la capa de $TiMO_x$ o $TiMO_xNy$ es ventajosamente al menos igual a 6 nm, preferiblemente al menos igual a 8 nm y de manera particularmente preferida al menos igual a 10 nm.

- Además de la o de las capas de TiMOx o TiMOxNy implementadas según la invención, para favorecer la formación de capas a base de plata que conducen a las mejores propiedades, en particular de conducción eléctrica o de baja emisividad, es ventajoso según la invención disponer debajo de la capa o capas a base de plata, y en contacto con esta o estas capas, una capa a base de óxido de zinc de grosor limitado. La capa a base de óxido de zinc favorece el crecimiento de la capa a base de plata siempre que su grosor permanezca tal que no se desarrolle en forma de columna.
- 5 La capa a base de óxido de zinc puede comprender elementos «dopantes» en pequeñas cantidades. Estos elementos son en particular Al, Sn o Mg. Ventajosamente, se encuentran en una cantidad atómica inferior al 15% y preferiblemente inferior al 10%.
- Una capa particularmente preferida consiste en un óxido de zinc que comprende entre 3 y 6% de Sn.
- 10 El grosor de la capa a base de óxido de zinc es ventajosamente menor de 10 nm y preferiblemente menor de 8 nm.
- Las capas a base de plata son protegidas ventajosamente de la forma tradicional mediante una capa barrera o de sacrificio. La misión de esta capa es principalmente prevenir la degradación de la capa a base de plata durante la formación de las capas dieléctricas superpuestas sobre estas capas a base de plata. Para ello, la capa barrera está formada por un metal que reacciona en las atmósferas susceptibles de degradar la plata.
- 15 Las capas de barrera más utilizadas son tradicionalmente las que permiten este tipo de protección y no reducen significativamente las propiedades ópticas del conjunto. Se utilizan capas de metal muy delgadas para no reducir la transmisión luminosa. Además, estas capas se emplean preferiblemente en condiciones tales que, en su conjunto, se transformen en la medida de lo posible en dieléctricos transparentes, interviniendo la transformación en particular durante la deposición reactiva de las capas situadas por encima de estas capas de barrera.
- 20 Los metales y aleaciones preferidos para constituir estas capas de barrera son en particular: Ti, Zn, Sn, Zr, Cr y NiCr. Los constituyentes preferidos son Ti y las aleaciones de NiCr, y para estas últimas las aleaciones constituidas en proporciones cercanas a 80/20. Se prefieren las barreras a base de titanio en la medida en que ofrecen, una vez oxidadas, una absorción luminosa muy baja. Las barreras a base de NiCr tienen la ventaja de prestarse a un control relativamente preciso de su grado de oxidación. Estas barreras al menos parcialmente oxidadas son del tipo TiOw (con $w \leq 2$) o NiCrOv.
- 25 Debido a sus respectivas ventajas, una combinación de barreras de Ti y aleación de NiCr también es particularmente ventajosa. La opción preferida es colocar la barrera de NiCr en contacto con la capa a base de plata y superponer una barrera de Ti sobre ella.
- En todos los casos, la barrera o barreras son preferiblemente de muy poco grosor. Juntas, permanecen ventajosamente inferiores a 10 nm y preferiblemente inferiores a 8 nm. Por separado, cada una de las capas de barrera tiene un grosor que
- 30 no es superior a 6 nm.
- La composición del conjunto de capas que forman un filtro de interferencia, destinado en particular a controlar la transmisión luminosa y la neutralidad del color, especialmente en la reflexión, comprende eventualmente capas dieléctricas suplementarias ubicadas bajo la capa de TiMOx o TiMOxNy, o por encima de ésta, o incluso por encima y por debajo.
- 35 Entre las capas dieléctricas suplementarias preferidas se encuentran en particular al menos una capa de óxido de zinc o de una mezcla de óxido de zinc y de estaño, de aluminio o de magnesio, en proporciones atómicas Zn/Sn, Zn/Al, Zn/Mg comprendidas entre 30 y 70%.
- El grosor de estas capas adicionales se controla en particular por el de la capa de TiMOx o TiMOxNy, para establecer el camino óptico en un valor satisfactorio para constituir el filtro de interferencia correspondiente al grosor de la capa de plata elegida.
- 40 Los ensamblajes de capas según la invención destacan por la calidad de las capas de plata que permiten obtener después del tratamiento térmico. Esta calidad se traduce para una emisividad dada, por la cantidad de plata necesaria para lograr esta emisividad. Cuanto menor sea esta cantidad, mejor será la capa de plata.
- Para capas individuales a base de plata, el contenido para los acristalamientos según la invención se encuentra ventajosamente entre 80 y 160 mg/m², y preferiblemente entre 100 y 140 mg/m².
- 45 Ventajosamente, los acristalamientos según la invención son tales que después de un tratamiento térmico a una temperatura no inferior a 650 °C durante un período de al menos 3 minutos, la calidad de la capa o capas de plata es tal que el producto de la masa de plata por unidad de superficie expresado en mg/m² por la emisividad normal (Q_{xε}) es inferior a 5, preferiblemente inferior a 4,8 y de manera particularmente preferida inferior a 4,6.
- La invención se describe en detalle a continuación, con referencia a las láminas de dibujo en las que:
- 50 - La figura 1 representa un acristalamiento según la invención que comprende un conjunto de capas que incluyen una capa reflectante de infrarrojos;

- La figura 2 muestra un acristalamiento según la invención que incluye otro conjunto de capas que incluyen una capa reflectante de infrarrojos;
 - La figura 3 representa un acristalamiento según la invención que incluye un conjunto de capas que incluyen dos capas reflectantes de infrarrojos.
- 5 La figura 1 representa en corte esquemático de una hoja de vidrio 1 que incluye un sistema de capas, que comprende una capa 4 reflectante de los infrarrojos a base de plata. La capa a base de plata se puede «dopar» opcionalmente con un metal que favorezca su estructura cristalina o su durabilidad. Un metal de este tipo es, por ejemplo, de manera conocida paladio, platino, níquel y silicio.
- 10 A ambos lados de la plata unas capas dieléctricas forman el filtro de interferencia y protegen la plata durante la construcción del conjunto y posteriormente durante la vida útil del acristalamiento.
- Según la invención, al menos una capa dieléctrica 2 consiste en un óxido mixto u oxi-nitruro mixto de titanio y de otro metal o de silicio de tipo $TiOx$ o $TiOxNy$.
- La capa 4 ubicada debajo de la plata, cuando el conjunto es sometido a un tratamiento térmico vigoroso, debe conservar sustancialmente su estructura, a diferencia del comportamiento de una capa similar tradicional a base en TiO_2 .
- 15 Ventajosamente, se dispone una capa 3 relativamente fina a base de óxido de zinc y que comprende opcionalmente un metal dopante tal como Zn, Al o Mg, en contacto directo con la capa a base de plata. Esta capa favorece el crecimiento estructural de la capa a base de plata. Relativamente delgada en comparación con las capas dieléctricas 2 o 6 que dan lo esencial de las características de filtro en combinación con la capa a base de plata, esta capa 3 frente a la capa a base de plata no enmascara la reestructuración de las capas subyacentes cuando tales cambios ocurren durante el tratamiento
- 20 térmico en particular. Para que la capa a base de plata no se altere, es necesario según las enseñanzas de la invención que la capa 2 no presente por sí misma ninguna modificación significativa de su estructura.
- Por encima de la plata tradicionalmente existe una capa de barrera 5 de poco grosor, que evita la oxidación de la plata durante la deposición de capas depositadas posteriormente. En el caso que se muestra, la capa dieléctrica más externa es una capa gruesa 6, que completa el filtro de interferencia.
- 25 La estructura que se muestra en la figura 2 es similar a la anterior. Las capas semejantes son referenciadas como en la figura 1. Esta estructura comprende, además de las capas anteriormente descritas, una capa superficial 7, y un segundo dieléctrico 8 situado en contacto con la hoja de vidrio 1.
- Siendo la principal cualidad de los dieléctricos 6 contribuir a la constitución del filtro de interferencia, la elección de estos dieléctricos depende de sus propiedades ópticas: índice, transparencia, etc. Estos dieléctricos no poseen todos, las
- 30 cualidades mecánicas que garantizan una buena resistencia del conjunto de las capas en la implementación de los acristalamientos. En particular, las capas no siempre son suficientemente resistentes a los arañazos que pueden producirse durante el almacenamiento o el transporte.
- Por esta razón, es una práctica conocida proteger el conjunto de las capas mediante la deposición superficial de capas muy resistentes y que contribuyen muy poco a las propiedades ópticas. Las capas preferidas son, por ejemplo, de óxido
- 35 de titanio. El grosor de estas capas se limita a lo que sea útil para conferir la resistencia mecánica deseada.
- La capa dieléctrica 8 contribuye a la formación de las propiedades ópticas del conjunto. Generalmente es relativamente gruesa. Esta capa también actúa para proteger el conjunto contra las migraciones de iones provenientes de la hoja de vidrio 1, migraciones que son facilitadas por el tratamiento térmico.
- 40 Las capas tradicionales para este uso son en particular las capas de óxidos mixtos de zinc y estaño. Estos óxidos mixtos tienen la ventaja de ser producidos de manera relativamente cómoda y añaden a las buenas propiedades ópticas, una estructura muy homogénea sin formación columnar que caracterizan, por ejemplo, los óxidos de zinc en capas gruesas.
- El orden de las capas no es necesariamente el que se muestra, es decir, una capa 8 gruesa y de índice menor que el de la capa 2 a base de $TiOMx$ o $TiOMxNy$. El orden de las capas se puede invertir, estando la capa 2, por ejemplo, en contacto con el vidrio y recubierta por la capa 8.
- 45 Todavía se pueden incluir capas suplementarias en el ensamblaje. Partiendo de la estructura mostrada en la figura 2, es posible, por ejemplo, añadir una capa entre la capa 2 y la capa 3. Esta capa es, por ejemplo, de la misma naturaleza que la capa 8, pero también puede ser diferente.
- De la misma forma, la capa 6 se puede asociar con otra capa dieléctrica ubicada por encima o por debajo de la capa 6.
- 50 La capa de barrera 5 puede ser simple o estar compuesta a su vez de varias capas. En particular, como se indicó anteriormente, puede tratarse de un conjunto que comprenda una primera capa de óxido de NiCr y una capa de un óxido de titanio.

La figura 3 presenta esquemáticamente una estructura que incluye dos capas 4 y 4' a base de plata. La utilidad de las capas dobles de plata es bien conocida de la técnica anterior. A cambio de un mayor coste por la complejidad introducida por la multiplicidad de capas a depositar, la presencia de dos capas de plata permite, por una parte, mejorar aún más la emisividad de los acristalamientos y controlar mejor la neutralidad de color en la reflexión.

5 Siempre por las mismas razones, también es posible emplear tres capas de plata. Más allá de eso, el beneficio de capas suplementarias de plata es generalmente poco significativo con vistas a la complejidad de los sistemas correspondientes.

10 La figura 3 muestra, a propósito de a las capas adicionales (2', 3', 4', 5', 6') como antes, un ensamblaje que incluye capas (2' y 3') que favorecen la formación de una capa de plata que presenta una estructura adecuada para presentar en particular la mejor calidad en términos de conducción y emisividad, una o más capas de barrera (5') que protegen la capa a base de plata (4') contra una posible degradación durante la deposición de las capas que se superponen sobre ella, y una o varias capas dieléctricas (6') para completar el filtro.

Como anteriormente, a propósito de la figura 2, se puede cambiar el orden de las capas de función esencialmente óptica, así como el número de capas utilizadas.

15 A modo de ejemplo de implementación de la invención, se compararon sistemas de capas que incluyen o no capas de óxido o de oxi-nitruro, TiOMx o TiOMxNy, tanto por su emisividad como por su neutralidad en la reflexión.

Ejemplo comparativo

Como base para la comparación se utiliza el siguiente sistema partiendo del vidrio:

ZnSnO(50/50)/ZnSnO(90/10)/Ag/TiOw/ZnSnO(90/10)/ZnSnO(50/50)/TiO₂

280 80 120 50 80 235 60

20 Los grosores de las capas se expresan en Angstrom para los dieléctricos y en mg/m² para la plata.

Los depósitos se realizan en atmósfera oxidante a partir de objetivos metálicos para los dieléctricos, y en atmósfera neutra (argón) para la capa de plata y para la capa de barrera de TiOw.

25 Se procede al depósito de un conjunto de capas similares reduciendo la primera capa de ZnSnO(50/50) a 180 Angstroms, y depositando sobre esta capa en una atmósfera débilmente oxidante, a partir de un objetivo cerámico que consiste en óxido de titanio, una capa de 100 Angstroms. Por tanto, la estructura de este sistema es:

ZnSnO(50/50)/TiO₂/ZnSnO(90/10)/Ag/TiOw/.....

180 100 80 120 50

30 Los sistemas se someten a un tratamiento térmico a 650 °C durante tres minutos en un horno precalentado y en atmósfera de aire. Las medidas de emisividad normal, de velo (neblina) y de colorimetría en reflexión según el sistema CIE-LAB se indican en la siguiente tabla:

	emisividad	velo	L*	a*	b*
referencia	0,040	4	42,62	- 0,65	- 8,08
con TiO ₂	0,073	4	42,94	- 1,23	- 6,32

Estos resultados muestran que la introducción de la capa de TiO₂ bajo la plata provoca una alteración significativa de la emisividad de esta capa (y por tanto también de su conducción eléctrica). Esta alteración se atribuye a la modificación de la naturaleza cristalográfica de la capa de TiO₂ cuando esta última es sometida al tratamiento térmico.

Ejemplo 1

35 Según la invención, se procede de manera análoga sustituyendo la capa de 100 Angstrom de TiO₂ por una capa del mismo grosor constituida por un óxido mixto de titanio y de circonio. La deposición de esta capa se realiza en atmósfera débilmente oxidante, a partir de un objetivo cerámico constituido por un porcentaje en peso de 50% de TiO, 46% de ZrO y 4% de YO. La estructura del sistema resulta entonces:

ZnSnO(50/50)/TiZrYOx/ZnSnO(90/10)/Ag/TiOw/ZnSnO(90/10)/.....

40 180 100 80 120 50 80

El resultado de la prueba se da en la siguiente tabla:

	emisividad	velo	L*	a*	b*
TiZrYO (50%Zr)	0,038	1,5	40,18	2,6	- 4,3

Contrariamente al ejemplo anterior, la calidad de la plata ($Q_{xe} = 4,56$) en estas condiciones no se ve afectada por la introducción de la capa con un índice alto TiZrYO, y la emisividad permanece muy baja en a pesar de una cantidad relativamente pequeña de plata.

5 Ejemplo 2.

Un ensayo similar se lleva a cabo reemplazando el objetivo utilizado para la deposición de óxido mixto de titanio y de circonio. El índice de circonio se reduce al 25% en peso, compensando el índice de titanio este descenso. Los resultados según las mismas condiciones de prueba se informan en la siguiente tabla:

	emisividad	velo	L*	a*	b*
TiZrYO (25%Zr)	0,041		40,83	0,97	- 5,31

10 Con la capa modificada en menores proporciones que anteriormente, se constata además que esta capa de alto índice de refracción no altera apreciablemente la calidad de la emisividad cuando el acristalamiento se somete al tratamiento térmico.

Ejemplo 3.

En esta ocasión se realiza un ensayo similar al del ejemplo 1 depositando la capa a base de titanio y circonio (50%) en atmósfera de nitrógeno. Al utilizar el objetivo cerámico, el depósito obtenido en estas condiciones es un oxi-nitruro, el oxígeno del objetivo que entra mayoritariamente en la composición de la capa.

15 El resultado de este ensayo es el siguiente:

	emisividad	velo	L*	a*	b*
TiZrYON (50%Zr)	0,041	2	42,45	1,8	- 7,3

Como anteriormente, se constata que la introducción de una capa mixta de oxi-nitruro de Ti y Zr resiste bien la prueba térmica. La calidad de la capa de plata no se ve afectada significativamente.

Ejemplo 4.

20 En este ensayo, la capa a base de óxido mixto también se deposita en una atmósfera de nitrógeno. El objetivo cerámico consiste en una mezcla de titanio y silicio (8% en peso).

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

	emisividad	velo	L*	a*	b*
TiSiO (8% Si)	0,041	3,5	42,54	1,38	- 8,3

Ejemplo 5.

25 Se procede como en los ejemplos anteriores, esta vez utilizando una capa de óxido mixto de titanio y de niobio de 100 Å, siendo las otras capas las presentadas anteriormente. La capa de óxido mixto se deposita en un medio débilmente oxidante a partir de un objetivo cerámico de óxido de titanio y óxido de Nb₂O₅ que comprende 30% en peso de Nb₂O₅.

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

	emisividad	velo	L*	a*	b*
TiNbO	0,043	2,0	40,74	-0,45	- 3,41

La capa de óxido mixto de titanio y niobio, como la de titanio y circonio, es muy estable en la prueba térmica. La capa de plata conserva buenas propiedades y la coloración de reflexión es muy neutra.

Ejemplo 6.

Se realizan dos ensayos complementarios con los mismos óxidos mixtos de titanio y de niobio, pero sin una capa a base de óxido de zinc debajo de la plata. El primer sistema se compone de la siguiente manera, partiendo del vidrio:

ZnSnO(50/50)/TiNbOx/Ag/TiOw/ZnSnO(90/10)/ZnSnO(50/50)/TiO₂

5 250 100 120 50 80 235 60

El segundo sistema tiene la misma composición, pero la capa de óxido mixto de titanio y niobio tiene un grosor de solo 80 Å en lugar de 100 Å.

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

TiNbO	emisividad	velo	L*	a*	b*
(a)	0,042	2,0	40,74	- 0,5	- 4,72
(b)	0,041	2,0	41,22	- 0,49	- 6,16

10 Como muestran estos resultados, en el ejemplo considerado, la presencia de la capa a base de óxido de zinc debajo de la plata puede omitirse sin que el tratamiento térmico afecte notablemente al rendimiento de la capa de plata o a las características colorimétricas en reflexión.

REIVINDICACIONES

1. Acristalamiento revestido con un conjunto de finas capas mediante técnicas de deposición bajo vacío ("pulverización catódica") que le confieren propiedades de reflexión de las radiaciones infrarrojas conservando al mismo tiempo una transmisión elevada en el espectro visible,
- 5 a. capas cuyas propiedades en particular de reflexión en los infrarrojos no se alteran significativamente cuando este acristalamiento se somete a un tratamiento térmico del tipo de curvado/templado, o después de un tratamiento térmico a una temperatura superior a 650 °C y durante un período de al menos 3 minutos, la calidad de la capa o capas a base de plata es tal que $Q \times \varepsilon < 5,0$, estando Q expresado en mg/m^2 , y siendo ε la emisividad normal, y
- 10 b. comprendiendo una o más capas a base de plata y capas dieléctricas
- c. de las que al menos una capa dieléctrica subyacente con respecto a la al menos una capa a base de plata es una capa a base de óxido o de oxi-nitruro de titanio del tipo TiMOx o TiMOxNy,
- 15 I. en la que M es un metal, o varios metales del grupo que comprende Zr, Nb, Hf, Ta, Nd, V, Ce, W, Mo, La, Y, o el silicio,
- II. no siendo la proporción atómica del o de los metales o del silicio, M/Ti, inferior a 10%, preferiblemente superior a 15% y de forma particularmente preferida superior a 20%, y siendo la proporción atómica del o de los metales o del silicio, M/Ti, como máximo 60%, para prevenir una transformación significativa de la estructura cristalográfica de la capa a base de óxido de titanio previamente depositada bajo el efecto del tratamiento térmico, y
- 20 III. que presenta un grosor que no es inferior a 6 nm, y
- d en el que bajo una al menos de las capas a base de plata, y en contacto con ésta, se sitúa una capa a base de zinc, de tipo ZnO, ZnAlOz, ZnSnOz o ZnMgOz, en las que la proporción atómica de Al/Zn, Sn/Zn o Mg/Zn no es superior a 15% y de preferencia no es superior a 10%, y de grosor como máximo igual a 10 nm y de preferencia como máximo igual a 8 nm,
- 25 e. y comprendiendo un conjunto de capas:
- vidrio/dieléctrico/TiMOx o TiMoxNy/ZnO o ZnAlOz o ZnSnOz o ZnMgOz/Ag/barrera/dieléctrico II,
- o
- vidrio/TiMOx o TiMoxNy/dieléctrico/ZnO o ZnAlOz o ZnSnOz o ZnMgOz/plata/barrera/dieléctrico II
- o
- 30 - vidrio/dieléctrico/TiMOx o TiMoxNy/dieléctrico/ZnO o ZnAlOz o ZnSnOz o ZnMgOz/Ag/barrera/dieléctrico II
- f. siendo las capas dieléctricas adicionales idénticas o diferentes y en el que entre la o las capas dieléctricas suplementarias figura al menos una capa a base de óxido mixto de zinc y de estaño con una proporción en peso de Zn/Sn comprendida entre 30 y 70%.
2. Acristalamiento según la reivindicación anterior, en el que en la capa a base de oxi-nitruro de titanio la proporción de N_2/O_2 no es superior a 30% y preferentemente no es superior a 25%, y de forma particularmente preferida no es superior a 20%.
3. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa a base de óxido o de oxi-nitruro de titanio presenta un grosor que no es inferior a 8 nm y de manera particularmente preferida, no es inferior a 10 nm.
4. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el o los metales o el silicio que entran en la composición de la capa a base de óxido o de oxi-nitruro de titanio se eligen de tal forma y en tales proporciones, que la capa en cuestión presenta un índice de refracción superior a 2,2 y preferiblemente superior a 2,3.
5. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una capa a base de plata está cubierta por al menos una capa de barrera a base de titanio TiOw con $w \leq 2$, o una capa de NiCrOv o por ambas.
- 45 6. Acristalamiento según la reivindicación 5, en el que la o las capas de TiOw y/o NiCrOv, juntas tienen un grosor que no es superior a 10 nm y preferiblemente no es superior a 8 nm, teniendo cada una de estas capas individualmente un grosor que no es superior a 6 nm.
7. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende una sola capa a base de plata en una cantidad comprendida entre 80 y 160 mg/m^2 y preferiblemente entre 100 y 140 mg/m^2 .

8. Acristalamiento según la reivindicación 7, en el que después de un tratamiento térmico a una temperatura superior a 650 °C y durante un período de al menos 3 minutos, la calidad de la o de las capas a base de plata es tal que

$$Q \times \varepsilon < 4,8$$

de manera particularmente preferida

5 $Q \times \varepsilon < 4,6$

expresándose Q en mg/m², y siendo ε la emisividad normal.

9. Acristalamiento según una de las reivindicaciones anteriores que comprende un conjunto de capas:

vidrio/TiMOx o TiMoxNy/ZnO o ZnAlOz o ZnSnOz o ZnMgOz/Ag/barrera/dieléctrico II.

10. Acristalamiento según una de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende al menos dos capas a base de plata, comprendiendo debajo de cada una de estas capas al menos un conjunto de capas

TiMOx o TiMoxNy/ZnO o ZnAlOz o ZnSnOz o ZnMgOz.

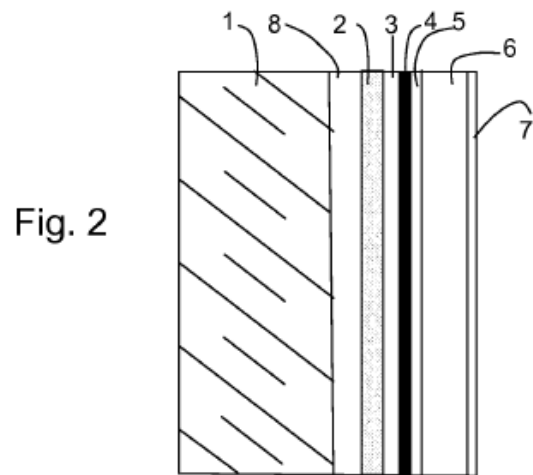
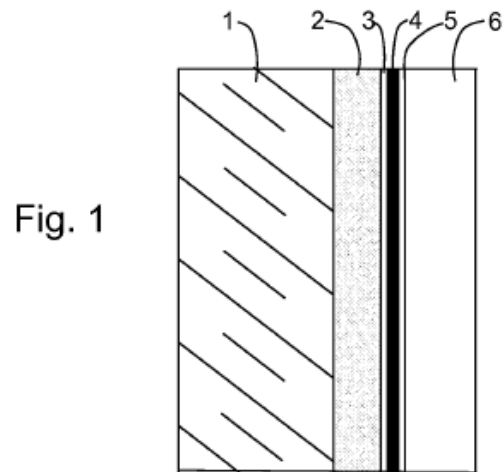


Fig. 3

