



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 333 471**

51 Int. Cl.:
C03C 17/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06800306 .0**

96 Fecha de presentación : **25.07.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1907332**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.04.2008**

54

Título: **Revestimiento de control solar de baja emisividad exento de plata.**

30

Prioridad: **26.07.2005 US 702537 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.02.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.02.2010

73

Titular/es: **Pilkington North America, Inc.**
811 Madison Avenue
Toledo, Ohio 43697, US

72

Inventor/es: **Strickler, David, A. y**
Varanasi, Srikanth

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 333 471 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

Revestimiento de control solar de baja emisividad exento de plata.

5 **Antecedentes de la invención**

Convencionalmente, las películas de control solar de baja emisividad fabricadas mediante diversos procesos de deposición, por ejemplo por pulverización, han consistido en una o más capas de un metal conductor, como la plata, intercaladas entre capas de materiales dieléctricos. Los materiales dieléctricos aíslan la(s) capa(s) de metales conductores y evitan, o al menos minimizan, la oxidación indeseable del metal conductor. Aunque se ha hallado que tales apilamientos de películas, en diversas configuraciones, proporcionan revestimientos que muestran buenas propiedades de emisividad baja y de control solar, también se sabe que tienen una resistencia química y mecánica deficiente, aumentando así el riesgo de daños al revestimiento por la exposición a la humedad atmosférica o a arañazos por las actividades normales de manipulación.

Otros han intentado la mejora de la resistencia física y química de las películas que contienen plata. Estos efectos incluyen variar la composición de las capas dieléctricas, dividir las capas dieléctricas individuales en subcapas de diferentes materiales dieléctricos, alea la plata con otros metales y diversos procedimientos para modificar lo que se denomina capas "sacrificiales" entre la plata y las capas dieléctricas.

Así, las personas versadas en la técnica del diseño de películas delgadas y de la fabricación de productos revestidos han seguido buscando una estructura de película que tenga buenas propiedades de emisividad y de control solar, pero que sea superior en resistencia tanto química como mecánica.

25 **Resumen de la invención**

La presente invención comprende un revestimiento de baja emisividad de control solar depositado sobre un sustrato dieléctrico, comprendiendo el revestimiento una primera capa dieléctrica de óxido metálico depositada sobre el sustrato dieléctrico; una primera capa altamente conductora, de óxido metálico exento de plata, depositada sobre la primera capa dieléctrica, teniendo el óxido metálico altamente conductor una conductividad eléctrica superior a $10.000 \text{ ohmio}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; y una segunda capa dieléctrica de óxido metálico depositada sobre la primera capa altamente conductora de óxido metálico exento de plata.

35 **Descripción detallada de las realizaciones preferidas**

La presente invención utiliza el concepto bien conocido de filtros de transmisión inducida para formar una estructura de revestimiento de película delgada que comprende una o dos capas de óxido metálico altamente conductor de la electricidad en vez de capas metálicas conductoras. La presente estructura comprende además una capa de óxido metálico dieléctrico en cualquiera de los dos lados de una capa de óxido metálico altamente conductora. Esta secuencia de capas puede repetirse según se necesite para lograr las propiedades de emisividad y de control solar deseadas.

La elección de los óxidos metálicos altamente conductores y de los óxidos metálicos dieléctricos, así como del grosor de las capas en las que los óxidos son depositados, es importante para lograr la combinación buscada de emisividad baja, transmisión visible elevada, reflexión/absorción elevada de IR, resistencia mecánica, estabilidad química y, en particular, buen control solar.

En este sentido, los óxidos metálicos dieléctricos útiles para la presente invención incluyen óxidos de estaño, de titanio, cinc, bismuto y aleaciones de tales óxidos. Los nitruros de silicio también pueden ser útiles para la presente invención. El grosor de capa de tales óxidos metálicos dieléctricos adecuados para la invención está en el intervalo de 200 a 400 Å, preferentemente 250-350 Å.

Los óxidos metálicos altamente conductores útiles para la presente invención incluyen óxidos simples, como los óxidos de renio, rutenio, iridio, cromo y molibdeno, los óxidos mixtos de tipo perovskita, incluidos CaRuO_3 , SrRuO_3 , SrVPO_3 , SrCrO_3 , SrFeO_3 , SrTiO_3 , SrMoO_3 , CaVO_3 , LaTiO_3 , Sr_2VMoO_6 ; óxidos mixtos de tipo espinela, tal como el NiCo_2O_4 ; bronce de óxidos de tungsteno fuertemente dopadas, tal como Na_xWO_3 (donde $x > 0,40$). El grosor de capa de los óxidos metálicos altamente conductores adecuados para la invención es de menos de 1000 Å, preferentemente menos de 500 Å.

La Tabla 1 muestra algunos valores ejemplares de la resistividad eléctrica y de la conductividad eléctrica para metales altamente conductores usados comúnmente, es decir, la Ag y el Cu, al igual de que óxidos metálicos altamente conductores para su uso en conexión con la presente invención, es decir, ReO_3 , $\text{Na}_{0,8}\text{WO}_3$ y RuO_2 . Aunque las conductividades de los óxidos metálicos ejemplares altamente conductores son sustancialmente inferiores a las conductividades de la Ag y el Cu, se ha hallado que los óxidos metálicos mostrados en la Tabla 1 se comportan de forma satisfactoria desde un punto de vista de conductividad eléctrica y que presentan las otras propiedades deseadas expuestas en el presente documento que hacen que tales óxidos sean superior a la Ag y al Cu para las aplicaciones de la presente invención.

ES 2 333 471 T3

Más específicamente, son adecuados para la presente invención los óxidos metálicos altamente conductores dotados de una conductividad $>10,000 \text{ ohmio}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, y preferentemente una conductividad $>50,000 \text{ ohmio}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Las conductividades de los óxidos metálicos altamente conductores son claramente superiores a la de los óxidos metálicos dopados convencionales, como el óxido de estaño dopado con flúor y el óxido de indio dopado con estaño, como puede verse en la Tabla 1.

TABLA 1

Material	Resistividad ($\mu \text{ ohmio-cm}$)	Conductividad ($\text{ohmio}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
Ag	1,6	590.000
Cu	1,7	625.000
ReO ₃	9-18	55.000-110.000
Na _{0,8} WO ₃	80	12.500
RuO ₂	40-100	10.000-25.000
SnO ₂ :F	400	2.500
In ₂ O ₃ :Sn	200	5.000

Las películas formadas conforme a la presente invención tendrán generalmente una estequiometría correspondiente al óxido estequiométrico del metal correspondiente, por ejemplo SnO₂, TiO₂, etc.; sin embargo, también pueden producirse, y pueden ser útiles, películas que sean ligeramente deficientes en oxígeno.

Se ha hallado que las estructuras de película que utilizan una combinación de los óxidos metálicos dieléctricos y altamente conductores anteriormente descritos en una secuencia de tres capas exhiben una emisividad de $< 0,3$, preferentemente $< 0,1$, una transmitancia lumínica $> 70\%$, y una transmitancia de la energía solar total de $< 60\%$. Preferentemente, la estructura de película delgada tendrá una transmitancia de la energía solar total $< 45\%$.

La resistencia química de las estructuras de película delgada anteriormente descritas está mejorada significativamente con respecto a las estructuras convencionales, dado que los inventores, sin desear estar atados por ninguna teoría, creen que el óxido metálico altamente conductor que reemplaza la plata reduce significativamente la reacción de la película con la humedad del ambiente, con los contaminantes atmosféricos y similares. Los inventores creen que la sustitución de la plata por un óxido metálico menos reactivo mejora la estabilidad química del apilamiento de películas.

De modo similar, los inventores creen que la resistencia mecánica de la estructura de películas delgadas mejorará con la sustitución de la capa de plata, dúctil y maleable, con una capa de óxido metálico, rígido y firme.

La película o el revestimiento delgado de la presente invención pueden ser depositados sobre cualquier material de sustrato dieléctrico adecuado. Se ha hallado que es adecuado un vidrio transparente, fabricado mediante el procedimiento de vidrio flotante, particularmente un vidrio de sosa-cal-sílice. También pueden ser adecuados algunos vidrios tintados.

Las películas de la presente invención pueden ser depositadas sobre los sustratos anteriormente mencionados mediante cualquier procedimiento adecuado, incluidos diversos tipos de pulverización o técnicas de DVQ. En particular, se considera adecuado un proceso de deposición en cadena que se da durante el procedimiento de fabricación de vidrio flotante. Un proceso de deposición en cadena particularmente preferido para la presente invención es la deposición de vapor químico a presión atmosférica.

Un aparato, útil para la producción en cadena del artículo de vidrio revestido de la presente invención, comprende generalmente una sección de flotación, un túnel de recocido y una sección de enfriamiento. La sección de flotación tiene una parte inferior que contiene un baño de estaño fundido, una bóveda, paredes laterales y paredes extremas, que forman conjuntamente un recinto estanco, de modo que se proporciona una zona cerrada en la que se mantiene una atmósfera no oxidante, tal como se describe con más detalle con posterioridad en el presente documento, para evitar la oxidación del baño de estaño. Durante el funcionamiento del aparato, se vierte vidrio fundido sobre una solera, y fluye desde ella bajo un tabique dosificador, descendiendo después a la superficie del baño de estaño desde el que se retira mediante rodillos extractores y se hace pasar por el túnel de recocido, y de ahí atraviesa la sección de enfriamiento.

Se mantiene una atmósfera no oxidante en la sección de flotación introduciendo un gas adecuado, como, por un ejemplo, uno compuesto del 99 por ciento de nitrógeno en volumen y del 1 por ciento de hidrógeno en volumen, en

ES 2 333 471 T3

5 el lugar en el que ocurre el revestimiento, por medio de conductos que están conectados de forma operativas con un colector. El gas no oxidante es introducido en la zona de revestimiento desde los conductos a una tasa suficiente para compensar las pérdidas de gas (parte de la atmósfera no oxidante deja la zona fluyendo bajo las paredes extremas) y para mantener una ligera presión positiva, convenientemente entre aproximadamente 101,33 y aproximadamente 1013,25 Pa por encima de la presión del ambiente. El baño de estaño y la zona cerrada están calentados por calor radiante dirigido hacia abajo desde radiadores. La zona de calor se mantiene generalmente a una temperatura de aproximadamente 649°C. En el túnel de recocido la atmósfera es típicamente de aire, y la sección de enfriamiento no está cerrada. El aire del ambiente es soplado por ventiladores sobre el vidrio.

10 El aparato incluye también distribuidores de gas ubicados en la zona de flotación. Las mezclas de precursores deseados para los revestimientos individuales son suministradas a los respectivos distribuidores de gas que, a su vez, dirigen las mezclas de precursores a la superficie caliente de la cinta de vidrio. Los precursores reaccionan en la superficie del vidrio para formar los revestimientos deseados.

15 Opcionalmente, la película o el revestimiento delgado de la presente invención incluye capas subyacentes depositadas entre el sustrato de vidrio y la pila filtrante de transmisión inducida. Los revestimientos son de tal naturaleza que suponen una barrera contra la difusión del sodio del vidrio hacia el revestimiento o proporcionan un color neutro en la transmitancia y la reflexión cuando se aplican a un sustrato de vidrio transparente.

20 La expresión "exento de vidrio", tal como se usa en el presente documento, se utiliza para indicar que, como mucho, están presentes cantidades traza de plata, es decir, menos del 0,1% mol de plata.

25 La patente estadounidense 5.798.142 da a conocer una capa barrera de sílice y un procedimiento de producción de vidrio flotante que pueden ser usados en realizaciones de la presente invención.

Las patentes estadounidenses 4.187.336, 4.419.386 y 4.206.252 dan a conocer capas de supresión del color que pueden ser usadas en realizaciones de la presente invención.

30 Los siguientes ejemplos predictivos muestran la transmisión esperada en el intervalo visible (T_{vis}) y la transmisión en el intervalo solar (T_{sol}) conforme a la presente invención. El espesor del vidrio se da en milímetros, y los espesores de los revestimientos se dan en Angstrom.

	T_{vis}	T_{sol}	Emisividad
35 vidrio(5,867) /175 SnO ₂ / 50 RuO ₂ / 200 SnO ₂	74	59	
vidrio(5,867) /400 TiO ₂ / 300 RuO ₂ / 330 TiO ₂	71,5	40,2	
40 vidrio(5,867) / 250 TiO ₂ / 280 ReO ₃ / 250 TiO ₂	84	56,2	0,19

45 Conforme a las disposiciones de las leyes de patentes, la presente invención ha sido descrita en lo que se considera que representa su realización preferida. Sin embargo, debería hacerse notar que la invención puede ser puesta en práctica de formas distintas a la ilustrada y descrita específicamente sin apartarse de su espíritu ni de su alcance.

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un revestimiento de control solar de baja emisividad para ser depositado sobre un sustrato dieléctrico, comprendiendo el revestimiento:

una primera capa dieléctrica depositada sobre el sustrato dieléctrico;

10 una primera capa altamente conductora, de óxido metálico exento de plata, depositada sobre la primera capa dieléctrica y dotada de una conductividad eléctrica superior a $10.000 \text{ ohmio}^{-1} \text{ cm}^{-1}$;

una segunda capa dieléctrica depositada sobre la capa altamente conductora de óxido metálico exento de plata; y

15 en el que cada capa dieléctrica está formada de un óxido metálico escogido del grupo constituido de óxidos de estaño, titanio, cinc, bismuto y aleaciones de los mismos, o de un nitruro de silicio.

2. El revestimiento de control solar definido en la reivindicación 1 en el que el primer óxido metálico altamente conductor tiene una conductividad eléctrica superior a $50.000 \text{ ohmio}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

20 3. El revestimiento de control solar definido en la reivindicación 1 en el que el material dieléctrico comprende Si_3N_4 .

25 4. El revestimiento de control solar definido en la reivindicación 1 en el que el óxido metálico exento de plata altamente conductor es escogido del grupo constituido por óxidos de renio, rutenio, iridio, cromo, molibdeno y los óxidos mixtos CaRuO_3 , SrRuO_3 , SrVO_3 , SrCrO_3 , SrFeO_3 , SrTiO_3 , SrMoO_3 , LaTiO_3 , Sr_2VMoO_6 , NiCo_2O_4 , y Na_xWO_3 .

30 5. El revestimiento de control solar definido en la reivindicación 1 en el que se deposita una segunda capa de óxido metálico exento de plata altamente conductor sobre la segunda capa dieléctrica de óxido metálico y se deposita una tercera capa dieléctrica de óxido metálico sobre la segunda capa de óxido metálico exento de plata altamente conductor.

6. Un artículo de vidrio revestido que comprende:

35 un sustrato dieléctrico;

una primera capa dieléctrica de óxido metálico depositada sobre el sustrato dieléctrico;

40 una primera capa altamente conductora, de óxido metálico exento de plata, depositada sobre el primer óxido metálico dieléctrico, teniendo el óxido metálico altamente conductor así depositado una conductividad eléctrica superior a $10.000 \text{ ohmio}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; y

una segunda capa dieléctrica de óxido metálico depositada sobre la capa conductora de óxido metálico exento de plata;

45 en el que el artículo de vidrio revestido tiene una emisividad de 0,3, una transmitancia de la luz visible $>70\%$, y una transmitancia de la energía solar total de $<60\%$.

7. El artículo de vidrio revestido definido en la reivindicación 6 en el que la emisividad es $<0,1$.

50 8. El artículo de vidrio revestido definido en la reivindicación 6 en el que:

la primera capa dieléctrica de óxido metálico comprende TiO_2 ;

55 la primera capa altamente conductora, de óxido metálico exento de plata, comprende ReO_3 ; y

la segunda capa dieléctrica de óxido metálico comprende TiO_2 .

9. El artículo de vidrio revestido definido en la reivindicación 6 en el que:

60 la primera capa dieléctrica de óxido metálico comprende SnO_2 ;

la primera capa altamente conductora, de óxido metálico exento de plata, comprende RuO_2 ; y

65 la segunda capa dieléctrica de óxido metálico comprende SnO_2 .

ES 2 333 471 T3

10. El artículo de vidrio revestido definido en la reivindicación 6 en el que:

la primera capa dieléctrica de óxido metálico comprende TiO_2 ;

5 la primera capa altamente conductora, de óxido metálico exento de plata, comprende RuO_2 ; y

la segunda capa dieléctrica de óxido metálico comprende TiO_2 .

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65