



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 308 994**

51 Int. Cl.:
C03C 17/36 (2006.01)
C03C 17/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00964324 .8**
96 Fecha de presentación : **20.09.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1218307**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.07.2002**

54 Título: **Acristalamiento provisto de un apilamiento de capas delgadas que actúan sobre la radiación solar.**

30 Prioridad: **23.09.1999 FR 99 11877**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2008

73 Titular/es: **SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE**
18, avenue d'Alsace
92400 Courbevoie, FR

72 Inventor/es: **Coustet, Valérie y**
Gentilhomme, Carole

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 308 994 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).

ES 2 308 994 T3

DESCRIPCIÓN

Acristalamiento provisto de un apilamiento de capas delgadas que actúan sobre la radiación solar.

5 La invención se refiere a acristalamientos dotados de apilamientos de capas delgadas que actúan sobre la radiación solar, en particular los destinados a aislamiento térmico y/o protección solar.

10 Ese tipo de acristalamiento está más especialmente adaptado para equipar edificios: actuando, gracias a las capas delgadas, sobre la cantidad de energía de la radiación solar, permite evitar en el interior de los locales un calentamiento excesivo en verano y contribuye así a limitar el consumo de energía necesario para su climatización.

15 La invención se refiere también a este tipo de acristalamiento una vez hecho opaco de manera que forme parte de un panel de paramento de fachada, llamado de manera más concisa antepecho, y que permite, en asociación con acristalamientos para la visión, ofrecer superficies exteriores de edificios completamente acristaladas.

20 Esos acristalamientos (y antepechos) de capas están sometidos a un cierto número de condiciones: en lo que respecta a los acristalamientos, las capas usadas deben ser suficientemente filtrantes frente a la radiación solar. Además, esos resultados térmicos deben proteger el aspecto óptico, el esteticismo del acristalamiento: es deseable poder modular el nivel de transmisión luminosa del sustrato y conservar un color estético, muy particularmente en reflexión exterior. Eso también es cierto para los antepechos en lo que concierne al aspecto en reflexión. Esas capas deben ser también suficientemente duraderas, y eso más aún si en el acristalamiento una vez montado están sobre una de las caras exteriores del acristalamiento (en oposición a las caras "interiores", orientadas hacia la lámina de gas insertada en un doble acristalamiento por ejemplo).

25 Otra condición se impone progresivamente: cuando los acristalamientos están constituidos, al menos en parte, por sustratos vítreos, éstos pueden tener que sufrir uno o varios tratamientos térmicos, por ejemplo un bombeo si se les quiere conferir un contorno (escapate), un temple o un recocido si se quiere que sean más resistentes/menos peligrosos en caso de choques. El hecho de que se depositen capas sobre el vidrio antes de su tratamiento térmico corre el peligro de ocasionar su deterioro y una modificación significativa de sus propiedades, en particular las ópticas (depositar las capas después del tratamiento térmico del vidrio es complejo y costoso).

30 Un primer enfoque consiste en prever la modificación de aspecto óptico del vidrio debida a las capas tras el tratamiento térmico, y en configurar las capas para que no presenten las propiedades deseadas, en particular las ópticas y térmicas, más que después de ese tratamiento. Pero de hecho, eso fuerza a fabricar en paralelo dos tipos de apilamientos de capas, uno para los acristalamientos no templados/no bombeados y el otro para los acristalamientos que se van a templar/bompear. Se investiga en lo sucesivo evitar eso, concibiendo apilamientos de capas delgadas (interferenciales) que puedan ser aptos para soportar tratamientos térmicos sin modificar demasiado significativamente las propiedades ópticas del vidrio y sin degradación de su aspecto (defecto óptico). Se puede hablar entonces de capas "bombeables" o "templables".

35 Un ejemplo de acristalamiento anti-solar para edificios se da en las patentes EP-0 511 901 y EP-0 678 483: se trata de capas funcionales, bajo el punto de vista de la filtración de las radiaciones solares, que son de aleación níquel-cromo eventualmente nitrurada, de acero inoxidable o de tántalo, y que están dispuestas entre dos capas de dieléctrico de óxido metálico como SnO_2 , TiO_2 o Ta_2O_5 . Esos acristalamientos son buenos acristalamientos anti-solares, que presentan durabilidades mecánica y química satisfactorias, pero no son verdaderamente "bombeables" o "templables", porque las capas de óxido que rodean la capa funcional no pueden impedir su oxidación durante el bombeo o el temple, oxidación que está acompañada por una modificación de la transmisión luminosa y del aspecto en general del acristalamiento en su conjunto.

40 Recientemente se han realizado muchos estudios para hacer las capas bombeables/templables en el ámbito de los acristalamientos poco emisores destinados más bien para transmisiones luminosas altas, al contrario que los anti-solares. Se ha propuesto ya utilizar, encima de capas funcionales de plata, capas de dieléctrico a base de nitruro de silicio, siendo este material relativamente inerte frente a la oxidación a altas temperaturas y resultando ser apto para preservar la capa de plata subyacente como se describe en la patente EP-0 718 250.

45 Se han descrito otros apilamientos de capas que actúan sobre la radiación solar considerados bombeables/templables, recurriendo a capas funcionales que no son de plata: la patente EP-0 536 607 utiliza capas funcionales de nitruro metálico del tipo TiN o CrN, con capas de protección de metal o de derivados de silicio, la patente EP-0 747 329 describe capas funcionales de aleación de níquel del tipo NiCr asociadas con capas de nitruro de silicio.

50 Sin embargo, esos apilamientos con función anti-solar presentan resultados aún susceptibles de mejora, particularmente en términos de durabilidad y de resistencia a la degradación frente a un tratamiento térmico a alta temperatura.

55 El documento EP-A-0 546 302 describe apilamientos de capas que comprenden una capa de metal elegido entre acero, titanio, cromo, circonio, hafnio, tántalo, o una capa de nitruro, de carburo, de boruro de esos metales, o una mezcla de éstos, estando esta capa funcional revestida por una sobrecapa de nitruro de boro, de nitruro de carbono o de nitruro de silicio.

ES 2 308 994 T3

El documento EP-A-0 501.532 describe un sustrato transparente revestido por una capa funcional de nitruro de circonio y sobre ésta una capa de oxinitruro de silicio.

5 El resumen de la patente japonesa JP-05 12 48 839 divulga un sustrato transparente dotado de una capa funcional metálica que comprende tántalo y circonio, estando esta capa funcional revestida por una sobrecapa de nitruro de silicio.

10 El documento FR-A-2 766 817 describe un sustrato transparente revestido por una capa funcional de nitruro de circonio y sobre ésta una capa de nitruro de silicio.

15 Se entiende por capa “funcional” en la presente solicitud la (las) capa(s) del apilamiento que confieren al apilamiento lo esencial de sus propiedades térmicas, en contraste con las otras capas, generalmente de material dieléctrico, que tienen como función una protección química o mecánica de las capas funcionales, una función óptica, una función de capa de adhesión, etc...

20 El objetivo de la invención es entonces poner a punto un nuevo tipo de apilamientos de capas delgadas que actúan sobre la radiación solar, con el fin de fabricar acristalamientos de protección solar mejorados. La mejora considerada es en particular el establecimiento de un compromiso mejor entre durabilidad, propiedades térmicas, propiedades ópticas y aptitud para soportar los tratamientos térmicos sin daño cuando el sustrato portador del apilamiento es de tipo vítreo.

El otro objetivo de la invención es hacer este apilamiento de capas compatible con la utilización del acristalamiento, una vez hecho opaco, como antepecho.

25 El objetivo de la invención es en primer lugar un acristalamiento transparente, dotado de un apilamiento de capas delgadas que actúan sobre la radiación solar, que se caracteriza porque presenta una transmisión luminosa T_L de 5 a 55%, en particular de 8 a 45%, y un factor solar FS inferior a 50%, en particular cercano al valor de transmisión luminosa, y porque dicho apilamiento comprende al menos una capa funcional de carácter esencialmente metálico y que comprende mayoritariamente niobio, estando sobre dicha capa funcional al menos una sobrecapa a base de nitruro de aluminio, de oxinitruro de aluminio, de nitruro de silicio, o de oxinitruro de silicio, o de una mezcla de al menos
30 dos de estos compuestos.

Alternativamente, la capa funcional de acuerdo con la invención puede ser a base de un metal parcial o completamente nitrurado, siendo dicho metal niobio.

35 La combinación de esos tipos de capa funcional y de esos tipos de sobrecapa se presenta sumamente conveniente para acristalamientos de protección solar: las capas funcionales de Nb son particularmente estables e, independientemente de la naturaleza de la sobrecapa, son en sí mismas más apropiadas que otras capas funcionales ya utilizadas en el mismo tipo de aplicación para sufrir tratamientos térmicos diversos. En efecto, se ha podido demostrar que, por ejemplo, el niobio tendía a oxidarse menos que otros metales como el titanio o níquel, y que los metales seleccionados
40 eran también más estables que las aleaciones Ni-Cr que contienen una cantidad significativa de cromo, porque el cromo tiene una tendencia a difundirse bajo el efecto del calor hacia las capas y el vidrio adyacentes, y a hacer evolucionar ópticamente el apilamiento de capas en su conjunto. Las capas funcionales de tipo nitruro, muy en particular el nitruro de niobio, presentan también una fuerte estabilidad química.

45 Además, las capas funcionales de la invención permiten modular en las series deseadas detalladas a continuación el valor de transmisión luminosa del sustrato, ajustando sus espesores, manteniendo a la vez un efecto anti-solar notable, incluso de transmisión luminosa relativamente elevada: ellas son, en una palabra, suficientemente selectivas, permitiendo alcanzar en particular buenos compromisos entre nivel de transmisión luminosa (T_L) y factor solar (FS) (el factor solar se define como la relación entre la energía total que entra en un local a través del acristalamiento y la energía solar incidente). Se puede definir como un “buen” compromiso el hecho de que los valores de T_L y de FS de un acristalamiento anti-solar sean próximos uno al otro, por ejemplo con un Fs de a lo sumo 5 a 10 puntos superiores al de la T_L , en particular de a lo sumo 2 a 3% superior al de la T_L . Ese compromiso se puede expresar también comparando los valores de T_L y de transmisión energética T_E , siendo obtenido un “buen” compromiso cuando el valor de T_E está próximo al de T_L , por ejemplo de más o menos 5, en particular de más o menos 2 a 3% respecto al de la T_L . La elección de una sobrecapa a base de nitruro de silicio o de aluminio (Si_3N_4 y AlN en abreviatura) o de oxinitruro de silicio o de aluminio (SiON y AlNO en abreviatura, sin prejuzgar cantidades respectivas de Si, O y N) se presenta también muy conveniente por varias razones: ese tipo de material ha resultado ser capaz de proteger a alta temperatura las capas funcionales de la invención, en particular frente a la oxidación, preservando su integridad, lo que ha hecho al apilamiento de acuerdo con la invención bombeable/templable en el caso en que el sustrato portador del apilamiento es de vidrio y se le quiere someter a tal tratamiento térmico tras el depósito de las capas: la modificación de las propiedades ópticas inducidas por un tratamiento térmico de tipo temple es débil con una transmisión luminosa y un aspecto en reflexión exterior suficientemente poco modificados para no ser significativamente perceptibles al ojo humano.

65 Además, su índice de refracción, próximo a 2, es similar al de óxidos metálicos del tipo SnO_2 , ZnO: actúa ópticamente de modo similar a éstos, sin complicación particular. Protege también correctamente bajo el punto de vista mecánico y químico al resto del apilamiento.

ES 2 308 994 T3

Finalmente, se ha descubierto que también era compatible con un tratamiento ulterior de esmaltado, que afecta muy en particular a los antepechos. En efecto, para dar opacidad a los acristalamientos de antepechos se tiene en general dos vías posibles: o se deposita una laca sobre el vidrio, que se seca y endurece con un tratamiento térmico moderado, o se deposita un esmalte. El esmalte tal como se deposita de manera habitual está compuesto por un polvo que contiene una frita de vidrio (la matriz vítrea) y pigmentos usados como colorantes (siendo la frita y los pigmentos a base de óxidos metálicos), y un medio llamado también vehículo que permite la aplicación del polvo sobre el vidrio y su adhesión con éste en el momento del depósito. Para obtener el revestimiento esmaltado final, es necesario cocerlo después, y es frecuente que esta operación de cocción se haga simultáneamente a la operación de temple/bombeo del vidrio. Para más detalles sobre composiciones de esmalte se podrá remitirse a las patentes FR-2 736 348, WO96/41773, EP-718 248, EP-712 813, EP-636 588. El esmalte, revestimiento mineral, es duradero, adherente al vidrio y por tanto un revestimiento interesante que da opacidad. Sin embargo, cuando el acristalamiento está previamente dotado de capas delgadas, su utilización es delicada por dos razones:

- por una parte, la cocción del esmalte significa deber someter el apilamiento de capas a un tratamiento térmico a alta temperatura, lo que no es posible más que si este último es capaz de no deteriorarse ópticamente durante ese tratamiento,
- por otra parte, el esmalte tiende a liberar a lo largo del tiempo sustancias químicas que van a difundirse en las capas subyacentes y modificarlas químicamente.

Ahora bien, utilizar una capa de nitruro u oxinitruro de silicio o de aluminio para terminar el apilamiento de capas delgadas ha sido muy eficaz, a la vez para hacer el conjunto del apilamiento apto para soportar los tratamientos térmicos y para hacer barrera a esos compuestos químicos susceptibles de difundirse fuera de la capa de esmalte. De hecho el apilamiento de capas de acuerdo con la invención es esmaltable, en el sentido de que se puede depositar sobre él un esmalte y cocerlo sin modificar sensiblemente el aspecto óptico con respecto a un acristalamiento de visión dotado de las mismas capas, en reflexión exterior. Y ahí está justamente el reto de los antepechos, a saber, ofrecer una armonía de color, la mayor similitud posible en aspecto exterior con los acristalamientos, para poder constituir fachadas estéticas completamente acristaladas.

Combinar las capas funcionales y la sobrecapa de acuerdo con la invención ha presentado aún otra ventaja: si el Si_3N_4 , SiON , AlN o AlNO tienen las propiedades muy interesantes mencionadas anteriormente, ellos tienen también tendencia a tener problemas de adherencia con muchas capas metálicas. Es particularmente el caso de las capas de plata. Entonces es necesario recurrir a medios para aumentar esta adhesión y evitar la deslaminación del apilamiento: en particular se pueden interponer capas de adhesión, por ejemplo capas finas de metal o a base de óxido de zinc que presentan una buena compatibilidad entre los dos materiales en juego. La presencia de esas capas de adhesión es inútil en el marco de la invención. Así, se ha podido verificar que las capas funcionales de la invención, en particular las de Nb, se adherían de manera muy satisfactoria a las capas de Si_3N_4 , SiON , AlN o AlNO utilizando una técnica de depósito por pulverización catódica, en particular asistida por campo magnético.

Opcionalmente, el apilamiento de capas de acuerdo con la invención puede comprender también, entre el sustrato y la capa funcional, al menos una subcapa de material dieléctrico transparente, en particular elegido como para la sobrecapa de nitruro u oxinitruro de silicio y/o de nitruro u oxinitruro de aluminio, o incluso de óxido de silicio SiO_2 .

Su presencia puede permitir modular con más flexibilidad el aspecto óptico conferido por el apilamiento de capas a su sustrato portador. Además, en caso de tratamiento térmico constituye una barrera suplementaria, en particular frente al oxígeno y alcalinos del sustrato de vidrio, especies susceptibles de migrar con el calor y degradar el apilamiento.

Una variante preferida consiste en utilizar a la vez una sobrecapa y una sobrecapa de nitruro u oxinitruro, en particular las dos a base de nitruro de silicio.

Ha resultado interesante, en ese caso, prever según un modo de realización que la sobrecapa sea más espesa que la subcapa, por ejemplo en al menos un factor de 1,2 ó 1,5 ó 1,8: puede tener incluso un espesor 2, 3 ó 4 veces mayor (razonando en espesor geométrico). En efecto, se ha demostrado en la presente invención que sobrecapas más espesas garantizaban una mejor estabilidad óptica frente a tratamientos térmicos del tipo temple.

Según otro modo de realización, no exclusivo del precedente, se puede prever utilizar múltiples subcapas, que presentan en particular una alternancia de índices de refracción grandes (por ejemplo de 1,8 a 2,2) y débiles (por ejemplo de 1,4 a 1,6). Se trata preferentemente de secuencias del tipo Si_3N_4 (índice ≈ 2)/ SiO_2 (índice $\approx 1,45$) o $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. Esas secuencias permiten ajustar el aspecto en reflexión exterior del sustrato, particularmente con objeto de atenuar el valor de R_L y/o su color.

El apilamiento de capas de acuerdo con la invención puede comprender también, opcionalmente, encima y/o debajo de la capa funcional una capa suplementaria de un nitruro de al menos un metal elegido entre niobio, titanio, circonio, cromo. De hecho, ella se puede encontrar por tanto interpuesta entre la capa funcional y la sobrecapa y/o entre la capa funcional y el sustrato (o entre la capa funcional y la subcapa cuando hay una). Cuando la misma capa funcional es de nitruro se puede tener, por tanto, la superposición de dos capas de nitruro de metales diferentes.

ES 2 308 994 T3

Esta capa suplementaria de nitruro resulta ser capaz de ajustar más finamente el color en reflexión exterior del apilamiento, gracias a la disminución del espesor de la capa funcional que permite: se puede así “reemplazar” una parte del espesor de la capa funcional por esta capa suplementaria.

5 Convenientemente, la o las capas del apilamiento que son a base de nitruro o de oxinitruro de silicio contienen también un metal minoritario con respecto al silicio, por ejemplo aluminio, en particular hasta 10% en peso del compuesto que constituye la capa en cuestión. Eso es útil para acelerar el depósito de la capa por pulverización catódica asistida por campo magnético y reactiva, en donde el blanco de silicio sin un “dopado” por un metal no es bastante conductor. El metal puede además conferir una mejor durabilidad al nitruro y al oxinitruro.

10 En lo que respecta a los espesores de las capas descritas anteriormente, se elige normalmente un intervalo de espesores de 5 a 50 nm para la capa funcional, en particular entre 8 y 40 nm. La elección de su espesor permite modular la transmisión luminosa del sustrato en intervalos utilizados para los acristalamientos de protección solar para edificios, en particular de 5 a 50% o de 8 a 45%. Ciertamente el nivel de transmisión luminosa se puede modificar también con ayuda de otros parámetros, en particular el espesor y la composición del sustrato, si es de vidrio claro o coloreado muy particularmente.

15 El espesor de la sobrecapa está preferentemente comprendido entre 5 y 70, en particular entre 10 y 35 nm. Es por ejemplo de 15, 20 ó 30 nm.

20 El espesor de la subcapa opcional está preferentemente comprendido entre 5 y 120, en particular entre 7 y 90 nm.

25 Cuando se trata de una subcapa única, del tipo Si_3N_4 , es por ejemplo de 5 a 30 nm, en particular de alrededor de 10 a 15 o 20 nm. Si se trata de una secuencia de varias capas, cada una de las capas puede tener un espesor de por ejemplo 5 a 50 nm, en particular de 15 a 45 nm.

30 La subcapa y/o la sobrecapa pueden de hecho formar parte de una superposición de capas de material dieléctrico. Una u otra puede así estar asociada a otras capas de índices de refracción diferentes. Así, el apilamiento de capas puede comprender entre el sustrato y la capa funcional (o encima de la capa funcional) una alternancia de tres capas alto índice/bajo índice/alto índice, pudiendo la capa de “alto índice” (al menos 1,8 a 2) o una de ellas ser la subcapa de la invención de tipo Si_3N_4 , AlN , y pudiendo ser de óxido de silicio SiO_2 la capa de “bajo índice” (inferior a 1,7 por ejemplo).

35 El espesor de la capa suplementaria de nitruro metálico está preferentemente comprendido entre 2 y 20 nm, en particular entre 5 y 10 nm. Por tanto es preferentemente fina, y por ello no participa eventualmente más que minoritariamente en el efecto de protección solar conferido por la capa de metal.

40 Un modo de realización preferido de la invención es un apilamiento que comprende una capa funcional a base de niobio o de nitruro de niobio, una sobrecapa a base de nitruro de silicio, una subcapa opcional también a base de nitruro de silicio.

45 La invención tiene también como objetivo el sustrato dotado del apilamiento de capas descrito anteriormente, de modo general, y que es bombeable y/o templable y/o esmaltable. Se entiende en el sentido de la invención por “bombeable y/o templable” un apilamiento que depositado sobre un sustrato sufre una evolución óptica limitada, que en particular puede ser cuantificada situándose en el sistema de colorimetría (L^* , a^* , b^*) por un valor ΔE inferior a 3, en particular inferior a 2.

50 Se define ΔE del modo siguiente:

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$
, con ΔL , Δa y Δb la diferencia en las medidas de L^* , a^* y b^* antes y después del tratamiento térmico.

55 Se considera como “esmaltable” el apilamiento sobre el que se puede depositar de modo conocido una composición de esmalte sin aparición de defectos ópticos en el apilamiento y con una evolución óptica limitada, que se puede cuantificar como anteriormente. Eso significa también que presenta una durabilidad satisfactoria, sin deterioro molesto de las capas del apilamiento por contacto del esmalte ni en el curso de su cocción, ni en el curso del tiempo una vez montado el acristalamiento.

60 Ciertamente un apilamiento de ese tipo es interesante cuando se utilizan sustratos de vidrio claro o coloreado en bloque. Sin embargo, también se puede no buscar explotar su carácter bombeable/templable, sino simplemente su durabilidad satisfactoria, utilizando sustratos vítreos pero también no vítreos, en particular de material polímero rígido y transparente como poli(carbonato), poli(metacrilato de metilo) (P.M.M.A) sustituyendo al vidrio, o incluso un material polímero flexible como ciertos poliuretanos o como poli(tereftalato de etileno) (PET), material flexible que se puede solidarizar después con un sustrato rígido para funcionalizarlo, haciéndoles adherirse por diferentes medios, o por una operación de laminado.

ES 2 308 994 T3

La invención tiene por objetivo acristalamientos “monolíticos” (es decir, constituidos por un sustrato único) o acristalamientos múltiples aislantes de tipo doble acristalamiento. Preferentemente, ya se trate de acristalamientos monolíticos o de doble acristalamiento, los apilamientos de capas están dispuestos en la cara 2 (convencionalmente, se numeran las caras de los vidrios/sustratos de un acristalamiento desde el exterior hacia el interior del habitáculo/local que equipa), y proporcionan un efecto de protección contra la radiación solar.

Los acristalamientos que conciernen más particularmente a la invención tienen una T_L del orden de 5 a 50%, en particular 8 a 45%, y un factor solar FS inferior a 50%, en particular cercano al valor de T_L . Preferentemente tienen también un color azul o verde en reflexión exterior (en el lado del sustrato desprovisto de capas), particularmente en el sistema de colorimetría (L^* , a^* , b^*) con valores de a^* y b^* negativos (antes y después de cualquier tratamiento térmico eventual). Se tiene así un color agradable y poco intenso en reflexión, investigado en edificios.

La invención tiene también por objetivo el sustrato de capas hecho opaco al menos parcialmente por un revestimiento de tipo laca o esmalte, con el fin de hacer antepechos, en donde el revestimiento que da opacidad está en contacto directo con el apilamiento de capas. Por tanto, el apilamiento de capas puede ser perfectamente idéntico para el acristalamiento visión y para el antepecho.

Si la aplicación más particularmente considerada por la invención es el acristalamiento para edificios, está claro que son abordables otras aplicaciones, en particular en acristalamientos de vehículos (excepto el parabrisas, en donde se exige una transmisión luminosa muy alta), como los vidrios laterales, techo automático, luneta trasera.

A continuación se describirá la invención con más detalles con ayuda de ejemplos no limitantes.

Todos los sustratos son de vidrio claro de 6 mm de espesor de tipo Planilux comercializado por la sociedad Saint-Gobain Vitrage.

Todas las capas se depositan de manera conocida por pulverización catódica asistida por campo magnético: las capas de metal a partir de blanco de metal en atmósfera inerte (100% Ar), las capas de nitruro de metal o de silicio a partir del blanco de metal o de silicio (dopado con 8% en peso de aluminio) adecuado en una atmósfera reactiva que contiene nitrógeno (100% de N_2 para TiN, 40% de Ar y 60% de N_2 para Si_3N_4). Las capas de Si_3N_4 contienen por tanto un poco de aluminio.

Ejemplo 1

Este ejemplo utiliza una capa funcional de Nb y una sobrecapa de Si_3N_4 de acuerdo con la secuencia siguiente:

vidrio / Nb (30 nm) / Si_3N_4 (31 nm)

Tras el depósito de las capas el sustrato sufre el tratamiento térmico siguiente: calentamiento a 620°C durante 10 minutos.

Ejemplo 2

Este ejemplo utiliza la misma capa funcional y la misma sobrecapa que el ejemplo 1, con una subcapa de Si_3N_4 suplementaria de acuerdo con la secuencia siguiente:

vidrio / Si_3N_4 (10 nm) / Nb (30 nm) / Si_3N_4 (31 nm)

el sustrato revestido sufre después el mismo tratamiento térmico que en el ejemplo 1.

Ejemplo 3

Este ejemplo utiliza la misma secuencia de capas que el ejemplo 2, pero con ligeras modificaciones en sus espesores:

vidrio / Si_3N_4 (10 nm) / Nb (33 nm) / Si_3N_4 (27 nm)

Tras el depósito de las capas se realiza un esmaltado del sustrato sobre su cara revestida por el apilamiento de capas. La composición de esmalte es estándar, por ejemplo del tipo descrito en una patente precitada como FR-2 736 348, el esmaltado se hace de manera conocida con un tratamiento térmico de cocción del esmalte hacia 620°C.

ES 2 308 994 T3

Ejemplo 4

Este ejemplo retoma la secuencia de capas de los ejemplos 2 y 3, pero con un espesor de capa funcional más pequeño, con el objetivo de acristalamientos de transmisión luminosa más elevada:

vidrio / Si_3N_4 (10 nm) / Nb (12 nm) / Si_3N_4 (17 nm)

El sustrato revestido sufre después el mismo tratamiento térmico que en el ejemplo 1.

Ejemplo 5

Este ejemplo retoma la secuencia de capas del ejemplo 4, pero “reemplazando” una parte del espesor de la capa funcional de Nb por una capa suplementaria de TiN entre esta última y la sobrecapa.

La secuencia de capas es la siguiente:

vidrio / Si_3N_4 (10 nm) / Nb (8 nm) / TiN (5 nm) / Si_3N_4 (17 nm)

El sustrato revestido sufre después el mismo tratamiento térmico que en el ejemplo 1.

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra otra variante de la invención en donde la capa funcional es de nitruro metálico, aquí nitruro de niobio.

La secuencia de capas es la siguiente:

vidrio / Si_3N_4 (10 nm) / NbN (10 nm) / Si_3N_4 (15 nm)

Las capas de Si_3N_4 se obtienen como anteriormente, la capa de NbN se obtiene a partir de un blanco de niobio en una atmósfera reactiva con 30% de nitrógeno en volumen.

Ejemplo comparativo 1

Este ejemplo sirve de comparación con el ejemplo 1: en vez de una capa funcional de Nb utiliza una capa funcional de aleación de NiCr 40/60 en peso. La secuencia de capas es la siguiente:

vidrio / NiCr (30 nm) / Si_3N_4 (27 nm)

El vidrio revestido sufre después el mismo tratamiento térmico que en el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 2

Este ejemplo sirve de comparación con el ejemplo 2: utiliza una capa funcional de NiCr 40/60 en peso en vez de una capa funcional de Nb.

La secuencia de capas es la siguiente:

vidrio / Si_3N_4 (10 nm) / NiCr (30 nm) / Si_3N_4 (27 nm)

El vidrio revestido sufre después el mismo tratamiento térmico que en el ejemplo 1.

La tabla 1 más adelante agrupa para los ejemplos 1, 2, comparativo 1 y comparativo 2 los datos siguientes:

- transmisión óptica T_L : transmisión luminosa en % de acuerdo con el iluminante D_{65}
 $\lambda_{\text{dom}(T)}$: longitud de onda dominante del color en transmisión en nm,
 $pe_{(T)}$: pureza de excitación de la de color en transmisión, en %,
- reflexión exterior (es decir, la medida en el lado exterior, cuando el vidrio revestido se monta en acristalamiento monolítico en un local con apilamiento de capas en la cara 2: reflexión exterior (R_{LEXT}) en %,

ES 2 308 994 T3

$a^*(R_{EXT})$, $b^*(R_{EXT})$, coordenadas colorimétricas en reflexión exterior de acuerdo con el sistema de colorimetría (L , a^* , b^*)

➤ reflexión interior: el valor de R_{LINT} en %, y los datos colorimétricos $a^*(R_{INT})$, $b^*(R_{INT})$,

➤ transmisión energética: T_E en %

5

10

Todos esos datos se indican dos veces: antes del tratamiento térmico y después del tratamiento térmico. Se miden también en transmisión $\Delta E(T)$, en reflexión exterior $\Delta E(R_{EXT})$ y en reflexión interior $\Delta E(R_{INT})$, con $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ para la transmisión, con:

$\Delta a = a^*$ (después del tratamiento) - a^* (antes del tratamiento),

$\Delta b = b^*$ (después del tratamiento) - b^* (antes del tratamiento)

$\Delta L = L^*$ (después del tratamiento) - L^* (antes del tratamiento)

15

20

(Tabla pasa a página siguiente)

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABLA 1

EJEMPLO	Tratamiento térmico	TRANSMISION				REFLEXION EXTERIOR				REFLEXION INTERIOR				T_{ϵ}
		T_L	λ (T)	$Pe(T)$	$\Delta E(T)$	R_{ext}	a^* (REXT)	b^* (REXT)	$\Delta E(\text{REXT})$	R_{LINT}	a^* (RINT)	b^* (RINT)	$\Delta E(\text{RINT})$	
Ejemplo comparativo 1	Antes	11.5	479	7.7	-	43.0	-1.8	-1.0	-	32.7	0.7	21.6	-	10.2
	Después	18.8	481	9.7	10.1	34.8	-1.9	1.7	6.5	25.9	2.1	13.7	10.1	15.5
Ejemplo comparativo 2	Antes	12.4	479	9	-	42	-2	0.33	-	30.5	1.1	24.5	-	10.7
	Después	10.6	477	13.1	2.3	43.2	-1.8	1.5	1.5	38.2	0.2	19.9	7.7	9.1
Ejemplo 1	Antes	10.2	572	2.3	-	45.5	-2.7	-1.8	-	31.3	0.1	18.7	-	9.0
	Después	9	544	1	2.2	46.6	-2.1	-0.5	1.6	35.7	0.6	16.0	2.7	8.2
Ejemplo 2	Antes	12.5	500	0.3	-	41.8	-2.5	-1.4	-	30	0.1	17.6	-	11.3
	Después	11.4	566	0.8	1.7	42.2	-2.7	-1.4	0.3	32.1	0.2	18.	1.8	10.3

ES 2 308 994 T3

5 Esta tabla muestra que los ejemplos 1 y 2 de acuerdo con la invención ofrecen un buen compromiso T_L/T_E antes del tratamiento térmico, con valores de T_L y T_E próximos: ofrecen una buena protección anti-solar. También son buenos bajo el punto de vista estético, muy particularmente en reflexión exterior en donde los valores de a^* y b^* son negativos y en valores absolutos poco elevados, de a lo sumo 2,7: es un color poco intenso y en los azul-verdosos apreciado para los acristalamientos de gran reflexión exterior.

10 Lo que es notable es que todas esas ventajas se conservan después del tratamiento térmico: los valores de T_L y T_E se conservan alrededor del 1%, los datos colorimétricos cambian muy poco, no hay cambio alguno de un color hacia otro color en reflexión exterior. No hay defecto óptico alguno. El valor de ΔE , que cuantifica una eventual evolución colorimétrica, permanece a lo sumo en 2,7 en transmisión, en reflexión interior y exterior, con un ΔE de solamente 1,6 en reflexión exterior: se trata bien de un apilamiento apto para sufrir sin degradación significativa un tratamiento de tipo bombeo o temple. Se desee un vidrio templado, recocido, bombeado o no, la invención propone un apilamiento anti-solar con las propiedades idénticas, preservadas. Las observaciones hechas respecto al ejemplo 1 se aplican también al ejemplo 2, con una evolución óptica aún más débil: un ΔE de solamente 0,3 en reflexión exterior en particular.

15 Se ve que es conveniente prever una sobrecapa de Si_3N_4 más espesa de al menos 5 a 15 ó 20 nm con relación al espesor de la subcapa de Si_3N_4 : con ello se gana en aptitud al temple, a la vez que se mantiene un aspecto satisfactorio en reflexión.

20 Los resultados de los ejemplos comparativos 1 y 2 son bastante menos buenos: esos apilamientos no son claramente bombeables/templables en el sentido de la invención: los valores de T_L y T_E cambian mucho. En el ejemplo comparativo 1, se pasa así de 11,5 a cerca de 20% en T_L . Los valores de ΔE en reflexiones interior y exterior para el ejemplo comparativo 1 son al menos tres veces superiores a los obtenidos de acuerdo con la invención, y el signo de b^* cambia en reflexión exterior: hay un cambio de color. Eso confirma el hecho de que es preferible suprimir o limitar al máximo la presencia de cromo en las capas funcionales (por ejemplo a lo sumo 20%, en particular a lo sumo 10 o a lo sumo 5% en peso), teniendo el cromo verdaderamente una función, por su tendencia a difundirse a alta temperatura, en esas modificaciones.

30 La tabla 2 más adelante proporciona datos ya explicados para la tabla 1 en lo que respecta al ejemplo 3 en donde se ha realizado un esmaltado sobre las capas: los valores de R_{LEXT} , $a^*_{(REXT)}$ y $b^*_{(REXT)}$ se han medido antes y después del esmaltado (igual montaje del acristalamiento convertido en antepecho que en la tabla 1: vidrio monolítico, capas y esmalte en la cara 2).

35

(Tabla pasa a página siguiente)

40

45

50

55

60

65

TABLA 2

Ejemplo 3	Esmaltado	TRANSMISION				REFLEXION EXTERIOR				REFLEXION INTERIOR		
		T_L	$\lambda_d(\tau)$	$P_e(\tau)$	R_{lexT}	$a^*(\text{REXT})$	$b^*(\text{REXT})$	ΔE	R_{INT}	$a^*(\text{RINT})$	$b^*(\text{RINT})$	
	Antes	7.7	565	2.4	43.6	-3.2	1.1	-	35.5	0.5	18.4	
	Después	-	-	-	43.7	-2.5	2.8	1.0	-	-	-	

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

ES 2 308 994 T3

Se verifica que el color permanece prácticamente igual en reflexión exterior tras el esmaltado con un ΔE del orden de 1. Tampoco hay envejecimiento del antepecho significativamente más elevado que en el caso de un antepecho estándar, con el mismo esmalte depositado directamente sobre el vidrio.

5 La tabla 3 más adelante agrupa datos, ya explicados anteriormente, para los ejemplos 4 y 6 (igual configuración en vidrio monolítico con las capas en la cara 2).

TABLA 3

	TRANSMISION				REFLEXION EXTERIOR				REFLEXION INTERIOR			
	T_L (%)	λ_d (nm)	Pe (%)	$\Delta E_{(T)}$	R _{lext}	a*	b*	$\Delta E_{(R)}$	R _{LINT}	a*	b*	T _E
Ejemplo 4	32.3	541	0.6	2,7	14.4	-1.7	-4.8	3,3	25.3	-0.3	1.2	31.0
Ejemplo 5	30.6	535	1.4	2,3	16.6	-1.7	-7.2	2,5	27.7	-1.7	1.6	27.6
Ejemplo 6	31.2	483	4.2	1.2	17.9	-0.4	-3.5	1.4	27.8	0.7	3.1	30.0

25 Se constatan así las ventajas de la inserción de una capa suplementaria de TiN: es más difícil alcanzar valores pequeños de ΔE , en particular valores inferiores a 2, cuando se trata de acristalamientos de capas que tienen transmisiones luminosas relativamente elevadas, aquí de alrededor de 30% mientras que era de alrededor de 8% para los ejemplos precedentes. Ahora bien, añadir la capa de TiN (ejemplo 6) permite hacer pasar al valor de ΔE el umbral de 2. El TiN tiene, por tanto, a la vez un papel de ajuste colorimétrico *per se*, y un papel de estabilización del aspecto en reflexión exterior para acristalamientos de capas que tienen una T_L particularmente superior a 20%.

Los ejemplos 7 a 9 siguientes se han realizado particularmente para ajustar mejor el color en reflexión exterior de los acristalamientos.

35 Ejemplo 7

Este ejemplo utiliza una capa funcional de nitruro de niobio y una doble subcapa, alternando una capa de Si₃N₄ (índice de refracción de alrededor de 2), y una capa de SiO₂ (índice de refracción de alrededor de 1,45).

40 La secuencia es la siguiente:

Vidrio	/ Si ₃ N ₄	/ SiO ₂ /	NbN /	Si ₃ N ₄
	(20nm)	(40nm)		(20nm)

50 El espesor de la capa de NbN se ha ajustado para obtener una transmisión luminosa de 32%

Ejemplo 8

55 Este ejemplo es similar al ejemplo 7, pero se sustituye a la capa de NbN por una capa metálica de Nb (con un espesor tal que, aún así la transmisión luminosa sea de 32%).

Se tiene, pues, la secuencia:

Vidrio	/ Si ₃ N ₄	/ SiO ₂	/ Nb /	Si ₃ N ₄
	(20nm)	(40nm)		(20nm)

ES 2 308 994 T3

Ejemplo 9

Este ejemplo se aproxima al ejemplo 8, pero utilizando una triple subcapa alternando una capa de alto índice, una capa de bajo índice y una capa de alto índice nuevamente.

La secuencia es la siguiente:

Vidrio /	Si ₃ N ₄ /	SiO ₂ /	Si ₃ N ₄ /	Nb / Si ₃ N ₄
(30nm)	(30nm)	(20nm)	(30nm)	(27nm)

El espesor de la capa de Nb se ajusta para tener una TL de alrededor de 8%.

La tabla 2 más adelante agrupa para los ejemplos 7 y 8 los mismos datos fotométricos en transmisión y en reflexión exterior que los ya explicados en la tabla 1.

TABLA 2

EJEMPLO	TRATAMIENTO TÉRMICO	TRANSMISION				REFLEXION EXTERIOR			
		T _L (%)	λd (nm)	Pe (%)	ΔE _(T)	R _{l_{ext}}	a* _{rext}	b* _{rext}	ΔE _(R)
Ej.7	Antes	32,3	489	2,3	-	15,3	1,7	-10,3	-
	Después	31,8	484	4,3	1,7	15,7	1,7	-9,1	2.0
Ej.8	Antes	32,2	572	3,7	-	13,3	1,0	-15,0	-
	Después	30,7	563	2,1	2.4	15,4	10,9	-11,8	4.3

El ejemplo 10 siguiente utiliza una capa funcional de tántalo.

Ejemplo 10

(Ejemplo comparativo)

Este ejemplo utiliza la secuencia de capas siguiente:

Vidrio /	Si ₃ N ₄	/ Ta	/ Si ₃ N ₄
(10nm)	(7nm)	(20nm)	

La tabla 3 más adelante agrupa para este ejemplo las mismas informaciones que las que figuran en la tabla 2.

TABLA 3

EJEMPLO	TRATAMIENTO TÉRMICO	TRANSMISION				REFLEXION EXTERIOR			
		T _L (%)	λd (nm)	Pe (%)	ΔE _(T)	R _{l_{ext}}	a* _{rext}	b* _{rext}	ΔE _(R)
Ej.10	Antes	32,6	480	3,4	-	19	-0,7	-3,9	-
	Después	32,9	482	3.0	1.2	18,5	-1,2	-3,7	0.9

ES 2 308 994 T3

Este apilamiento con tántalo presenta, por tanto, variaciones ópticas limitadas después del temple, similares a las obtenidas con capas de NbN en particular. Se obtiene la misma ventaja utilizando esta vez nitruro de tántalo.

5 Se puede considerar también utilizar molibdeno como capa funcional, que permite obtener un color más azul en reflexión exterior.

10 En conclusión, los acristalamientos de protección solar de acuerdo con la invención son muy convenientes para equipar edificios, sin excluir aplicaciones a automóviles y todos los vehículos: los cristales laterales, de atrás, el techo automático, que por otra parte pueden presentar revestimientos esmaltados. Con un apilamiento de capas fijado, en particular de acuerdo con los valores de T_L y T_E que se investigan, sin tener que modificarlo se pueden así fabricar acristalamientos para la visión que no están destinados a sufrir tratamientos térmicos o que deben ser bombeados/templados/recocidos, fabricar antepechos en buena armonía colorométrica con los acristalamientos de visiones, que pueden estar lacados o esmaltados: se puede así estandarizar la fabricación de capas interferenciales sobre sus-
15 tratos de grandes dimensiones, lo que es una gran ventaja bajo el punto de vista industrial.

La invención ha puesto a punto acristalamientos de control solar templables, con ΔE en reflexión exterior inferiores o iguales a 2, incluso a 1,8, lo que cabe destacar.

20 Se pueden hacer también antepechos de capas esmaltadas, en lugar de lacadas, lo que industrialmente es muy interesante también (haciéndose el esmaltado durante el procedimiento de temple, mientras que el lacado necesita una etapa suplementaria de fabricación).

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 308 994 T3

REIVINDICACIONES

1. Acristalamiento transparente, dotado de un apilamiento de capas delgadas que actúan sobre la radiación solar, **caracterizado** porque presenta una transmisión luminosa T_L de 5 a 55%, en particular de 8 a 45%, y un factor solar FS inferior a 50%, en particular cercano al valor de transmisión luminosa, y porque dicho apilamiento comprende al menos una capa funcional de carácter esencialmente metálico y que comprende mayoritariamente niobio, estando sobre dicha capa funcional al menos una sobrecapa a base de nitruro de aluminio, de oxinitruro de aluminio, de nitruro de silicio, o de oxinitruro de silicio, o de una mezcla de al menos dos de esos compuestos.
2. Acristalamiento transparente, dotado de un apilamiento de capas delgadas que actúan sobre la radiación solar, **caracterizado** porque dicho apilamiento comprende al menos una capa funcional a base de un metal parcialmente o completamente nitrurado, siendo dicho metal niobio, estando sobre dicha capa funcional al menos una sobrecapa a base de nitruro o de oxinitruro de aluminio, de nitruro o de oxinitruro de silicio, o de una mezcla de al menos dos de esos compuestos.
3. Acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el apilamiento comprende también entre el sustrato y la capa funcional al menos una subcapa de material dieléctrico transparente, en particular elegido entre nitruro de silicio y/o de aluminio, oxinitruro de silicio y/o de aluminio y óxido de silicio.
4. Acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado** porque el apilamiento comprende una sobrecapa a base de nitruro o de oxinitruro y una subcapa a base de nitruro o de oxinitruro, siendo el espesor geométrico de la sobrecapa superior al de la subcapa.
5. Acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado** porque dicha sobrecapa y dicha subcapa son a base de nitruro de silicio.
6. Acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 4 o la reivindicación 5, **caracterizado** porque la sobrecapa es más espesa que la subcapa en un factor de al menos 1,2, en particular en un factor de al menos 1,5 a 1,8.
7. Acristalamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el apilamiento comprende una pluralidad de subcapas entre el sustrato y la capa funcional, en particular una alternancia de capas de índice grande y pequeño como $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ o $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$.
8. Acristalamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el apilamiento comprende también una capa suplementaria de un nitruro de al menos un metal elegido entre niobio, titanio, circonio entre la capa funcional y la sobrecapa y/o entre la capa funcional y el sustrato.
9. Acristalamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la capa funcional tiene un espesor comprendido entre 5 y 50 nm, en particular entre 8 y 40 nm.
10. Acristalamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el espesor de la sobrecapa está comprendido entre 5 y 120 nm, en particular entre 7 y 90 nm.
11. Acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado** porque la capa suplementaria de nitruro metálico tiene un espesor comprendido entre 2 y 20 nm, en particular entre 5 y 10 nm.
12. Acristalamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el apilamiento utiliza una capa funcional de niobio, una sobrecapa de nitruro de silicio, una subcapa opcional de nitruro de silicio también, y una capa opcional de nitruro de titanio o de nitruro de niobio directamente sobre o directamente bajo la capa funcional.
13. Acristalamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque el apilamiento utiliza una capa funcional de nitruro de niobio, una sobrecapa de nitruro de silicio, una subcapa opcional de nitruro de silicio también.
14. Acristalamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque es bombeable/templable y/o esmaltable.
15. Acristalamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque es de vidrio, claro o coloreado en bloque, o de material polímero transparente flexible o rígido.
16. Acristalamiento monolítico o doble acristalamiento que incorpora un acristalamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, encontrándose el apilamiento de capas delgadas preferentemente en la cara 2 y numerando las caras de los sustratos desde el exterior hacia el interior del habitáculo/del local que equipara, confiriéndole un efecto de protección frente a la radiación solar.

ES 2 308 994 T3

17. Acristalamiento de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado** porque es azul o verde en reflexión exterior, en el lado del sustrato, en particular con valores de a^* y b^* negativos.

5 18. Acristalamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque está hecho opaco al menos parcialmente por un revestimiento en forma de una laca o de un esmalte.

19. Panel de paramento de fachada de tipo antepecho que incorpora el acristalamiento hecho opaco de acuerdo con la reivindicación 18.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65