

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 022**

51 Int. Cl.:

C03C 17/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.07.2019 PCT/FR2019/051800**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.01.2020 WO20016529**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2019 E 19761913 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2024 EP 3823937**

54 Título: **Encristalado de baja emisividad o control solar que comprende una capa protectora orgánica**

30 Prioridad:

18.07.2018 FR 1856650

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

21.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRUNET, MARINE;
DEVYS, LUCIE;
HEURTEFEU, BERTRAND y
POTIER, FRANÇOIS**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 983 022 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

Encristalado de baja emisividad o control solar que comprende una capa protectora orgánica

5 La invención se relaciona con un material que comprende un sustrato transparente recubierto con un recubrimiento funcional que puede tener un efecto en la radiación solar y/o radiación infrarroja. La invención también se relaciona con encristalados que comprenden estos materiales así como con el uso de tales materiales para fabricar encristalados.

10 En la continuación de la descripción, el término “funcional” que describe el “recubrimiento funcional” significa “que tiene un efecto en la radiación solar y/o radiación infrarroja”.

15 Estos recubrimientos funcionales se utilizan en encristalados de “control solar” destinados a reducir la cantidad de energía solar que entra y/o en encristalados de “baja emisividad” destinados a reducir la cantidad de energía disipada hacia el exterior de un edificio o de un vehículo debido a sus propiedades ventajosas de conducción eléctrica y de reflexión de radiación infrarroja (IR).

20 Los recubrimientos funcionales comprenden una o más capas funcionales. Estas capas funcionales pueden estar basadas en el óxido conductor o basadas en las capas metálicas.

Los recubrimientos funcionales a base de óxido conductor se basan normalmente en ITO (“Óxido de Indio y Estaño”). Estos recubrimientos muestran una baja emisividad, buena durabilidad química y buena resistencia mecánica. Sin embargo, tales recubrimientos son relativamente costosos.

25 Los recubrimientos funcionales que comprenden una o más capas metálicas funcionales a base de plata (en adelante, recubrimiento funcional a base de plata) son significativamente menos costosas. Sin embargo, la resistencia a la corrosión y la resistencia mecánica de estos recubrimientos funcionales a menudo no son suficientes. Esta baja resistencia/fuerza se refleja por la aparición en defectos a corto plazo, tales como sitios de corrosión, rayones, de hecho incluso el desprendimiento completo o parcial del recubrimiento durante su uso bajo condiciones estándar.
30 Todos los defectos o rayones, ya sea debido a la corrosión o a las tensiones mecánicas, son responsables de afectar de manera perjudicial no sólo la estética del sustrato recubierto, sino también las cualidades de rendimiento óptico y de energía.

35 Además, estos sustratos recubiertos con recubrimientos funcionales a base de plata no son en general lo suficientemente resistentes/fuertes para utilizarse en aplicaciones “abiertas” donde el recubrimiento está directamente en contacto con un medio no controlado, tal como aire ambiental. Esto es porque estos recubrimientos funcionales no se colocan en una de las caras externas (interior o exterior) de los encristalados. Esto se debe a que se utilizan en forma de encristalados múltiples dobles, triples o en forma de encristalados laminados. El recubrimiento funcional entonces se coloca en una de las caras internas, en contacto con un entorno sellado que consiste en gas de la tira insertada, en el caso de un encristalado múltiple o en contacto con la intercapa polimérica, en el caso de un
40 encristalado laminado. El recubrimiento funcional se protege de corrosión y rayones.

45 La limitación de los recubrimientos funcionales a base de plata con encristalados múltiples o laminados permanece como un inconveniente mayor que reduce su ventaja.

Se han propuesto soluciones a base del uso de una capa protectora para hacer posible el uso de recubrimientos funcionales a base de plata en aplicaciones abiertas. Sin embargo, la protección proporcionada por las capas protectoras superiores conocidas generalmente no es suficiente.

50 Estas soluciones incluyen capas protectoras depositadas mediante la pulverización catódica por magnetrón, mediante deposición química de vapor intensificada por plasma (PECVD) o incluso mediante la vía líquida.

55 La vía líquida es particularmente ventajosa debido a que hace posible depositar a presión atmosférica, y por lo tanto a bajo costo, una capa de espesor variable (de pocos cientos de nanómetros hasta aproximadamente decenas de micras).

60 La solicitud WO 2017/103465 describe un encristalado que comprende al menos un sustrato proporcionado con un recubrimiento funcional que refleja radiación infrarroja cubierta con una película polimérica protectora hecha de copolímero de estireno/butadieno que tiene un espesor menor de 10 micras. Esta película polimérica hace posible mejorar la resistencia química del recubrimiento funcional mientras se conservan las cualidades de rendimiento ópticas, colorimétricas y de energía del encristalado. En esta solicitud, no se menciona la resistencia mecánica.

65 Las solicitudes WO 2015/019022 y WO 2018/051029 describen un sustrato proporcionado con un recubrimiento funcional que refleja radiación infrarroja cubierta con una capa protectora temporal destinada para retirarse después de un tratamiento térmico de tipo templado. Estas capas protectoras temporales son capas poliméricas orgánicas a base de acrilato con un espesor de 10 a 20 μm . Estas capas protectoras temporales gruesas hacen posible evitar

cualquier aparición de rayones en el recubrimiento funcional que las protegen. Por otro lado, estas capas no muestran por sí mismas una buena resistencia a los rayones. En la medida en que estas capas se retiren después del tratamiento térmico, no es importante que sean sensibles a los rayones.

5 En WO 2018/051029, se especifica que la emisividad incrementa fuertemente cuando la capa polimérica se agrega al recubrimiento funcional.

10 Por una parte, las capas protectoras temporales descritas en los documentos WO 2015/019022 y WO 2018/051029 no pueden utilizarse permanentemente en un encristalado de tipo de baja emisividad como resultado de su mala resistencia a los rayones sino también debido a su espesor y su falta de homogeneidad. La estética no es aceptable pero sobre todo el incremento de emisividad es demasiado alto.

15 Las propiedades de reflexión infrarroja son una función directa de la emisividad del encristalado. Mientras menor sea la emisividad, mayor será la capacidad del encristalado para no permitir que el calor que reciba se escape. Por lo tanto, un incremento excesivamente grande en la emisividad hace que el encristalado no sea adecuado para utilizarse como el encristalado de aislamiento.

20 La capa protectora no debe alterar significativamente las propiedades ópticas y de energía del sustrato que comprende un recubrimiento funcional.

25 Por lo tanto, existe una necesidad de desarrollar una solución que haga posible proteger más efectivamente contra corrosión y rayones los sustratos recubiertos con un recubrimiento funcional, muy particularmente aquellos que comprenden las capas funcionales a base de plata, mientras se mantiene la emisividad lo suficientemente baja para utilizar estos sustratos en encristalados aislantes.

30 El objetivo de la invención es desarrollar materiales que comprendan un recubrimiento funcional, en particular a base de plata, que puedan utilizarse en las caras externas, es decir, en un encristalado único o, en el caso de un encristalado múltiple o laminado, en una de las caras en contacto con aire ambiental.

35 La invención ha descubierto sorpresivamente que el uso de una capa protectora polimérica a base de acrilato que comprende una gran proporción de acrilato de alta funcionalidad hace posible lograr estos objetivos. Esta capa protectora puede utilizarse permanentemente porque:

- 35 - por sí misma no es sensible a rayones ni a la abrasión,
- muestra una buena resistencia química e hidrolítica,
- confiere la protección suficiente en el sustrato para hacer posible el uso del recubrimiento funcional en una de las caras externas de un encristalado, y
- 40 - el incremento de emisividad es lo suficientemente bajo para retener las propiedades del encristalado aislante.

45 Por lo tanto, la invención se relaciona con un material que comprende un sustrato recubierto con un recubrimiento funcional y con una capa protectora orgánica depositada en al menos una parte del recubrimiento funcional, la capa protectora orgánica se obtiene al reticular una composición polimerizable que comprende:

- a) compuestos de (met)acrilato que no comprenden un grupo poliorganosiloxano y
- 50 c) opcionalmente un iniciador de la polimerización,

caracterizado porque los compuestos de (met)acrilato a) comprenden compuestos de (met)acrilato de alta funcionalidad:

- 55 - que tienen al menos 4 grupos funcionales de (met)acrilato y que representan, en peso con respecto al peso total de la capa protectora orgánica, por orden incrementado preferiblemente, al menos 65 %, al menos 70 %, al menos 80 %, al menos 90 %, al menos 94 % o
- que tienen al menos 5 grupos funcionales de (met)acrilato y que representan, en peso con respecto al peso total de la capa protectora orgánica, por orden incrementado preferiblemente, al menos 50 %, al menos 60 %, al menos 70 %, al menos 80 %, al menos 90 %, al menos 94 %.
- 60

Preferiblemente, la composición polimerizable comprende los compuestos de (met)acrilato de alta funcionalidad a) que tienen al menos 6 grupos funcionales de (met)acrilato que representan, en peso con respecto al peso total de la capa protectora orgánica, por orden incrementado preferiblemente, al menos 50 %, al menos 60 %, al menos 70 %, al menos 80 %, al menos 90 %, al menos 94 %.

65

Se entenderá que el término “(met)acrilato” significa un acrilato o un metacrilato.

Se entenderá que el término de grupos funcionales de (met)acrilato significa un grupo funcional de acrilato ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$) o un grupo funcional de metacrilato ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$).

5 La capa protectora orgánica puede ser una capa protectora orgánica permanente.

La capa protectora orgánica es una capa orgánica polimérica.

10 La capa protectora orgánica es esencialmente de naturaleza orgánica. Se obtiene a partir de una composición polimerizable. Resulta de la reticulación de los compuestos orgánicos polimerizables presentes en la composición polimerizable.

15 Los compuestos de (met)acrilato a) que no comprenden un grupo poliorganosiloxano que han reaccionado entre sí representan, en peso con respecto al peso total de la capa protectora orgánica, por orden incrementado preferiblemente:

- al menos 50 %, al menos 60 %, al menos 70 %, al menos 80 %, al menos 90 %, al menos 95 %, y/o

20 - como máximo 99%, como máximo 98%, como máximo 97%, como máximo 96%, como máximo 95%.

25 Se entenderá que el término “compuestos de (met)acrilato” significa los ésteres de ácido acrílico o metacrílico que comprenden al menos un grupo funcional de (met)acrilato. Los compuestos de (met)acrilato que no comprenden un grupo poliorganosiloxano a) utilizados según la invención pueden elegirse a partir de (met)acrilatos monofuncionales y polifuncionales, tales como (met)acrilatos mono, di, tri o polifuncionales. Estos ésteres pueden ser monómeros, oligómeros, prepolímeros o polímeros. Cuando estos compuestos de (met)acrilato se someten a las condiciones de polimerización dan una red polimérica que tiene una estructura sólida.

30 Los compuestos de (met)acrilato a) muestran un peso molecular o peso molecular promedio (en adelante, peso molecular) entre 150 y 10 000 g/mol.

35 Según la invención, los compuestos de (met)acrilato a) comprenden compuestos de (met)acrilato de alta funcionalidad. Estos compuestos de alta funcionalidad se eligen a partir de ésteres de ácido acrílico o metacrílico que comprenden, por orden incrementado preferiblemente, al menos 4, al menos 5, al menos 6 grupos funcionales de (met)acrilato.

Los compuestos de (met)acrilato a) que comprenden compuestos de (met)acrilato de alta funcionalidad muestran un peso molecular, por orden incrementado preferiblemente, entre 500 y 10 000, entre 800 y 5000, entre 1000 y 2000 g/mol.

40 Según una realización ventajosa, los compuestos de (met)acrilato de alta funcionalidad a) comprenden al menos 4 grupos funcionales de (met)acrilato. Representan, en peso con respecto al peso total de la capa protectora orgánica, por orden incrementado preferiblemente, al menos al menos 65 %, al menos 60 %, al menos 70 %, al menos 80 %, al menos 90 %, al menos 94 %.

45 Según otra realización ventajosa, los compuestos de (met)acrilato de alta funcionalidad que tienen al menos 5 grupos funcionales de (met)acrilato representan, en peso con respecto al peso total de la capa protectora orgánica, por orden incrementado preferiblemente, al menos 50 %, al menos 60 %, al menos 70 %, al menos 80 %, al menos 90 %, al menos 94 %.

50 Según otra realización ventajosa, los compuestos de (met)acrilato de alta funcionalidad que tienen al menos 6 grupos funcionales de (met)acrilato representan, en peso con respecto al peso total de la capa protectora orgánica, por orden incrementado preferiblemente, al menos 50 %, al menos 60 %, al menos 70 %, al menos 80 %, al menos 90 %, al menos 94 %.

55 Ventajosamente, los compuestos de (met)acrilato a) comprenden compuestos de (met)acrilato de alta funcionalidad que comprenden al menos 6 grupos funcionales de (met)acrilato y un peso molecular que va de 1000 a 2000 g/mol. A manera de ejemplo, se hace mención del producto CN9010EU vendido por la empresa Sartomer, que es un prepolímero alifático de uretano-acrilato que comprende 6 grupos funcionales de (met)acrilato y un peso molecular de 1450 g/mol.

60 Según las realizaciones ventajosas de la invención, la composición polimerizable muestra una o más de las siguientes características:

- comprende al menos un iniciador de la polimerización, preferiblemente un fotoiniciador,

65

ES 2 983 022 T3

- el iniciador de la polimerización representa de 0,1 % a 20 %, o de 1 % a 15 %, preferiblemente de 3 % a 10 % y mejor aún de 4 % a 8 % en peso con respecto al peso total de la capa protectora orgánica,
- 5 - los compuestos de (met)acrilato a) se eligen a partir de monómeros, oligómeros, prepolímeros o polímeros que comprenden al menos un grupo funcional de (met)acrilato.
- los compuestos de (met)acrilato a) se eligen de ésteres de ácido acrílico o metacrílico que comprenden al menos dos grupos funcionales de (met)acrilato.
- 10 - los compuestos de (met)acrilato a) comprenden opcionalmente al menos un oligómero alifático de uretano-acrílico,
- los compuestos de (met)acrilato a) comprenden al menos un monómero, oligómero o prepolímero que comprende, por orden incrementado preferiblemente, al menos 2, al menos 3, al menos 4, al menos 5, al menos 6
15 grupos funcionales de (met)acrilato.
- la composición polimerizable además comprende al menos un aditivo elegido a partir de promotores de adhesión, plastificantes, agentes de liberación, estabilizadores térmicos y/o de luz, agentes espesantes o modificadores de la superficie,
20
- la suma de todos los aditivos está entre 0 % y 10 %, preferiblemente entre 0 % y 5 %, de hecho incluso entre 0,5 % a 2,5 %, en peso con respecto al peso total de la capa protectora orgánica.
- Según una realización ventajosa, la composición polimerizable comprende al menos un compuesto b) que comprende
25 un grupo poliorganosiloxano y al menos dos grupos funcionales de (met)acrilato
- Según la invención, los iniciadores de la polimerización y los compuestos b) que comprenden un grupo poliorganosiloxano no se consideran como aditivos.
- 30 Los compuestos b) muestran un peso molecular entre 500 y 10 000 g/mol. Ventajosamente, los compuestos b) muestran un peso molecular, por orden incrementado preferiblemente, entre 500 y 15 000, entre 1000 y 10 000, entre 3000 y 7000 g/mol. Los pesos moleculares pueden determinarse mediante cromatografía de permeación en gel.
- 35 El compuesto b) que comprende un grupo poliorganosiloxano representa de 0,0 % a 5 % en peso de la composición polimerizable.
- El compuesto que comprende un grupo poliorganosiloxano representa, por orden incrementado preferiblemente, de 0,05 % a 5 %, 0,1 % a 4 %, 0,2 % a 3 %, 0,3 % a 2 %, 0,3 % a 1,5 % en peso del peso total de los compuestos a), b) y opcionalmente c) en peso con respecto al peso total de la capa protectora orgánica.
40
- El grupo poliorganosiloxano del compuesto que comprende un grupo poliorganosiloxano consiste en 2 a 1000 unidades de organosiloxano. Este grupo poliorganosiloxano puede formar parte de la cadena principal del compuesto o formar parte de una cadena lateral.
- 45 El compuesto que comprende un grupo poliorganosiloxano puede elegirse a partir de poliorganosiloxanos modificados que comprenden una pluralidad de grupos funcionales de (met)acrilato. Este tipo de compuesto corresponde a un compuesto que tiene al menos dos grupos funcionales de (met)acrilato introducidos en cualquier posición de una cadena (o estructura principal) de poliorganosiloxano, en particular en una cadena lateral o en el extremo de la cadena principal. En este caso, el compuesto que comprende un grupo poliorganosiloxano representa, por orden incrementado
50 preferiblemente, de 0,05 % a 1,5 %, 0,1 % a 1 %, 0,2 % a 0,7 %, 0,4 % a 0,6 % en peso del peso total de los compuestos a), b) y c). Este tipo de compuesto, por ejemplo, se vende bajo el nombre de Byk 3505.
- El compuesto que comprende un grupo poliorganosiloxano puede elegirse de poli(met)acrilatos modificados que comprenden grupos poliorganosiloxanos y menos de dos grupos funcionales de (met)acrilato. Este tipo de compuesto, por ejemplo, se vende por la empresa Sartomer bajo el nombre de CN9800 (“oligómero de acrilato de sílice alifático disfuncional”) En este caso, el compuesto que comprende un grupo poliorganosiloxano representa, por orden incrementado preferiblemente, de 0,2 % a 4 %, 0,4 % a 3 %, 0,6 % a 2 %, 0,9 % a 1,6 % en peso del peso total de los compuestos a), b) y c).
55
- 60 La capa protectora orgánica es continua. Muestra un espesor, por orden incrementado preferiblemente:
 - de menos de 9 µm, menos de 5 µm, menos de 4 µm, menos de 3,5 µm, y/o
 - de más de 0,5 µm, más de 1 µm, más de 2 µm.
65

La capa protectora orgánica no provoca una reducción significativa en la transparencia del sustrato recubierto con el recubrimiento funcional. En particular, la capa protectora orgánica provoca una reducción en el TL de menos del 25 %, preferiblemente menos del 20 % y de mayor preferencia de menos del 15 %.

5 La capa protectora orgánica según la invención se aplica preferiblemente a la salida de la línea para la fabricación de los sustratos que portan recubrimientos funcionales. La etapa de deposición de la capa protectora orgánica puede incorporarse fácilmente en el proceso para la fabricación del sustrato que porta el recubrimiento funcional.

10 La composición polimerizable muestra, en virtud de la elección sensata de los compuestos de (met)acrilato y del solvente, una viscosidad adecuada para hacer posible obtener fácilmente una capa protectora orgánica con un espesor mayor que o igual a 1 μm . Puede hacerse mención, que puede utilizarse a manera de solvente, metil etil cetona (butanona), alcohol isopropílico, acetato de etilo o acetato de butilo.

15 La naturaleza química, el grado de reticulación y densidad de la capa protectora orgánica contribuyen hacia una protección eficiente contra la abrasión, la aparición de rayones y corrosión que se obtiene. Estas propiedades protectoras se obtienen para espesores menores de 9 micras, preferiblemente, menores de 5 μm .

20 Preferiblemente, la capa protectora se deposita y reticula en virtud de los medios adecuados que pueden incorporarse directamente a la salida de la cámara para la deposición del recubrimiento funcional. Esto hace posible evitar cualquier contaminación de los sustratos recubiertos y fabricar continuamente materiales protegidos.

25 De este modo, la composición polimerizable puede aplicarse a temperatura ambiente por cualquier medio conocido y en particular mediante recubrimiento de rodillo por rodillo, mediante aspersion, mediante goteo, mediante recubrimiento de cortina o mediante aspersion por pistola.

Esta capa protectora orgánica insoluble en agua hace posible obtener una protección efectiva incluso durante la etapa de lavado.

30 Aunque la invención es muy particularmente adecuada para la protección de sustratos que portan recubrimientos funcionales mecánicamente débiles, la solución de la invención pueda aplicarse a la protección de sustratos que portan todos los tipos de recubrimiento funcional.

35 El recubrimiento funcional comprende al menos una capa funcional. La capa funcional preferiblemente es una capa que puede tener un efecto en la radiación solar y/o radiación infrarroja de longitud de onda larga. Por ejemplo, estas capas funcionales son capas metálicas funcionales a base de plata o de una aleación metálica que contiene plata. Se depositan entre los recubrimientos que generalmente comprenden diversas capas dieléctricas que hacen posible ajustar las propiedades ópticas de la pila. Adicionalmente, estas capas dieléctricas hacen posible proteger la capa de plata de ataques químicos o mecánicos.

40 Por lo tanto, el recubrimiento funcional comprende ventajosamente al menos una capa metálica funcional a base de plata y al menos dos recubrimientos dieléctricos, cada recubrimiento dieléctrico comprende al menos una capa dieléctrica de modo que cada capa metálica funcional se coloca entre dos recubrimientos dieléctricos.

45 El sustrato puede comprender un recubrimiento funcional que comprenda una pila de capas delgadas que comprenden sucesivamente, iniciar desde el sustrato, una alternancia de n capas metálicas funcionales a base de plata o de una aleación metálica que contiene plata, y de $(n+1)$ recubrimientos dieléctricos, cada recubrimiento dieléctrico comprende al menos una capa dieléctrica, de modo que cada capa metálica funcional se coloca entre dos recubrimientos dieléctricos. Preferiblemente, n tiene el valor 1, 2, 3 o 4. Aún de mayor preferencia, n es mayor que 1; en particular n tiene el valor de 2 o 3.

50 El sustrato puede comprender sucesivamente, iniciar desde el sustrato, una alternancia de dos capas metálicas funcionales, en particular capas funcionales a base de plata o de una aleación que contiene plata y de tres recubrimientos dieléctricos, cada recubrimiento dieléctrico comprende al menos una capa dieléctrica, de modo que cada capa metálica funcional se coloca entre dos recubrimientos dieléctricos.

55 El sustrato también puede comprender un recubrimiento funcional que comprende una pila de capas delgadas que comprenden sucesivamente, iniciar desde el sustrato, una alternancia de tres capas metálicas funcionales a base de plata o de una aleación metálica que contiene plata y de cuatro recubrimientos dieléctricos, cada recubrimiento dieléctrico comprende al menos una capa dieléctrica, de modo que cada capa metálica funcional se coloca entre dos recubrimientos dieléctricos.

60 El espesor del recubrimiento funcional es:

- 65 - mayor de 100 nm, preferiblemente mayor de 150 nm.
- menor a 300 nm, preferiblemente menor de 250 nm.

5 Según una realización particularmente ventajosa de la invención, el recubrimiento funcional comprende una capa protectora superior no orgánica elegida de nitruros, óxidos u oxinitruros de titanio y/o circonio. La capa superior del recubrimiento funcional es la capa más alejada del sustrato y/o la capa en contacto directo con la capa protectora orgánica.

El espesor de estas capas superiores está preferiblemente entre 1 y 20 nm y mejor aún entre 1 y 5 nm.

10 La capa superior del recubrimiento funcional, en particular cuando se basa en óxido de titanio, es importante debido a que mejora la adhesión entre la capa inorgánica del recubrimiento funcional y la capa protectora orgánica.

15 El recubrimiento funcional puede depositarse por cualquier medio conocido tal como mediante pulverización catódica asistida por campo magnético, mediante evaporación térmica, mediante CVD o PECVD, mediante pirólisis, mediante deposición química, mediante deposición de tipo sol-gel o mediante deposición en húmedo de las capas inorgánicas.

20 Preferiblemente, el recubrimiento funcional se deposita mediante pulverización catódica asistida por campo magnético. Según esta realización ventajosa, todas las capas del recubrimiento funcional se depositan mediante pulverización catódica asistida por campo magnético. La capa protectora orgánica está de manera ventajosa directamente en contacto con el recubrimiento funcional.

El sustrato es preferiblemente un sustrato de vidrio.

25 El sustrato de vidrio puede ser plano o doblado, incoloro y/o de color. El espesor del sustrato está preferiblemente entre 1 y 19 mm, más particularmente entre 2 y 10 mm, de hecho, incluso entre 3 y 6 mm.

La capa protectora orgánica puede depositarse:

- sobre cada una de las superficies principales del sustrato, y/o
- 30 - sobre al menos un borde del sustrato, y/o
- sobre cada uno de los bordes del sustrato.

35 La invención también se relaciona con el proceso para obtener un material según la invención. El proceso de la invención comprende una o más de las siguientes características:

- el recubrimiento funcional se deposita mediante pulverización catódica asistida por campo magnético y la capa protectora orgánica está directamente en contacto con el recubrimiento funcional,
- 40 - la composición polimerizable se aplica al recubrimiento funcional.
- la capa protectora orgánica se obtiene mediante reticulación UV,

45 Preferiblemente, el recubrimiento funcional se deposita mediante pulverización catódica asistida por campo magnético y la capa protectora orgánica está directamente en contacto con el recubrimiento funcional.

50 La capa protectora orgánica puede formarse inmediatamente después de la etapa de deposición del recubrimiento funcional. Según la invención, cuando la capa protectora orgánica puede formarse en menos de 10 minutos se considera que la capa protectora orgánica puede formarse “inmediatamente después”, preferiblemente en menos de 5 minutos y mejor aún en menos de un minuto después de la etapa de deposición del recubrimiento funcional.

La invención también se relaciona con un encristalado que comprende un material según la invención. El encristalado puede ajustarse a un vehículo o a un edificio.

55 Un encristalado según la invención es particularmente más adecuado para equipar edificios o vehículos, en particular como una ventana lateral, quemacocos o bien un medallón. También es capaz de utilizarse como puerta de refrigerador o mostrador que tenga una función antiempañante (anticondensación), en particular para equipar pantallas de productos congelados en supermercados.

60 Según una realización, el recubrimiento funcional protegido por la capa protectora orgánica está directamente en contacto con el aire ambiental.

65 El encristalado puede ser un encristalado único que comprende un material según la invención, es decir, un sustrato recubierto con un recubrimiento funcional y con una capa protectora orgánica depositada en al menos una parte del recubrimiento funcional; el recubrimiento funcional y la capa protectora orgánica se colocan en una cara externa del encristalado.

El encristalado puede ser un encristalado múltiple que comprende un material según la invención y al menos un sustrato adicional; el recubrimiento funcional y la capa protectora orgánica se colocan en una cara externa del encristalado.

El encristalado puede ser un encristalado laminado que comprende un material según la invención y al menos un sustrato adicional; el recubrimiento funcional y la capa protectora orgánica se colocan en una cara externa del encristalado.

La invención también se relaciona con un vehículo o un edificio que comprende un encristalado según la invención.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Ejemplos

I. Sustrato y recubrimiento funcional

Los recubrimientos funcionales definidos en adelante se depositan en sustratos hechos de vidrio transparente de cal sodada con un espesor de 4 mm.

Los recubrimientos funcionales se depositaron por medio de un dispositivo de pulverización catódica asistida por campo magnético (por magnetrón).

El primer recubrimiento funcional, en adelante denominado como recubrimiento de bicapa de Ag, comprende una pila de capas delgadas que comprenden sucesivamente, iniciar desde el sustrato, una alternancia de dos capas de plata y de tres recubrimientos dieléctricos, cada recubrimiento dieléctrico comprende diferentes capas dieléctricas, de modo que cada capa de plata se coloca entre dos recubrimientos dieléctricos. La capa superior del recubrimiento de la bicapa de Ag es una capa de óxido de titanio. El espesor total de este recubrimiento funcional está entre 150 y 200 nm.

También se utilizó el segundo recubrimiento funcional, en adelante denominado como monocapa de Ag. Para este ejemplo, las condiciones para la deposición de las capas depositadas mediante pulverización (pulverización "catódica por magnetrón"), se resumen en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1	Objetivos empleados	Presión de deposición	Gas	Índice*
SnZnOx	Sn:Zn (60:40% en peso)	$1,5 \cdot 10^{-3}$ mbares	Ar al 39% - O ₂ al 61%	2,09
ZnO:Al	Zn:Al (98:2% en peso)	$1,8 \cdot 10^{-3}$ mbares	Ar al 63% /(Ar + O ₂)	1,95
NiCr	Ni:Cr (80:20 % atómico)	$1-5 \cdot 10^{-3}$ mbares	Ar al 100%	-
Ag	Ag	$2-3 \cdot 10^{-3}$ mbares	Ar al 100%	-
TiO ₂	TiOx	$1,5 \cdot 10^{-3}$ mbares	Ar al 88% - O ₂ al 12%	2,32

at.: atómico; wt: peso; *: a 550 nm.

La Tabla anterior presenta los materiales y espesores físicos en nanómetros (a menos que se indique lo contrario) de cada recubrimiento de monocapa de Ag o capa que forma la pila como una función de su posición con respecto al sustrato que lleva la pila.

Tabla 2: Encristalado		
Capa protectora superior	TiOx	2,5
Recubrimiento dieléctrico	SnZnOx	30
	ZnO:Al	6
Capa de bloqueo OB	NiCr	0,4
Capa funcional	Ag	12
Capa de bloqueo UB	NiCr	0,1
Recubrimiento dieléctrico	ZnO:Al	6
	SnZnOx	30
Sustrato (mm)	vidrio	4

II. Capa protectora superior

1. Materiales de partida

Se prepararon las composiciones polimerizables. Comprenden compuestos de (met)acrilato, compuestos que comprenden un grupo poliorganosiloxano, iniciadores de la polimerización y opcionalmente aditivos. Los diferentes constituyentes y aditivos se mezclan mediante agitación mecánica.

ES 2 983 022 T3

a) Monómeros y oligómeros de (met)acrilato

Estos compuestos de (met)acrilato comprenden oligómeros y monómeros que comprenden al menos un grupo funcional de acrilato. Se utilizaron los siguientes compuestos vendidos por la empresa Sartomer:

- CN9276: oligómero de uretano-acrílico alifático tetrafuncional (en adelante oligómero de acrilato del grupo funcional 4) que tiene un peso molecular de 1000 g/mol,
- SR351: triacrilato de trimetilolpropano, monómero de acrilato trifuncional que tiene un peso molecular de 296 g/mol,
- SR833S: diacrilato triciclododecan-dimetanol, monómero de acrilato difuncional que tiene un peso molecular de 304 g/mol,
- CN9010EU: oligómero de uretano-acrílico alifático hexafuncional (en adelante, el oligómero de acrilato de 6 grupos funcionales) que tiene un peso molecular de 1450 g/mol,

b) Compuestos que comprenden un grupo poliorganosiloxano

Se utilizó un poliorganosiloxano modificado que comprende una pluralidad de (met)acrilatos que tiene un peso molecular de 6500 g/mol vendido bajo el nombre de Byk 3505.

Se utilizó un poli(met)acrilato modificado que comprende grupos poliorganosiloxanos que tiene un peso molecular de 3700 g/mol y una densidad de doble enlace de 0,54 mmoles/g, vendido por la empresa Sartomer bajo el nombre de CN9800 ("oligómero de acrilato de sílice alifático difuncional").

c) Fotoiniciador

El iniciador puede elegirse a partir del fotoiniciador vendido por BASF bajo el nombre de Irgacure®, tal como Iragure 500, por Lambson bajo el nombre de Speedcure 500 o por Lamberti bajo el nombre Esacure HB.

d) Aditivos

Se utilizó un promotor de adhesión tal como un monómero de triacrilato de tipo ácido, tal como SR9051.

e) Solventes

El solvente utilizado es metil etil cetona (butanona). Después del retiro del solvente, las cantidades de solvente se eligen para obtener el espesor deseado para la capa protectora.

2. Composiciones polimerizables

Las composiciones probadas se definen en partes en peso en la siguiente tabla.

Las composiciones polimerizables son líquidas, Se filtran a 0,2 µm para evitar agregados. Sus contenidos sólidos se ajustan mediante la adición del solvente según el espesor de capa protectora deseado.

Composiciones	A	B	C	D	E
a) Oligómero de acrilato de 4 grupos funcionales	57	56,7	-	-	94,6
a) Acrilato difuncional	19	18,9	-	-	-
a) Acrilato trifuncional	18,6-18,8	18,5-18,7	-	-	-
a) Oligómero de acrilato de 6 grupos funcionales	-	-	94	94,6	-
c) Iniciador UV	5	5	5	5	5
b) Byk 3505	-	0,3-0,5	0,5	-	-
d) Promotor de la adhesión	0,2-0,4	0,2	0,5	0,4	0,4
Contenido total de sólidos	100	100	100	100	100
Butanona: Q.s. de 30 a 100% SC	-	-	-	-	-
% en peso, con respecto a la suma de a), b), c) y d), de al menos 4 monómeros del grupo funcional de acrilato	60	60	100	100	100
% en peso, con respecto a la suma de a), b), c) y d), de al menos 6 monómeros del grupo funcional de acrilato	0	0	100	100	0

Q.s. es: Cantidad suficiente para; SC: Contenido en sólidos.

Las composiciones se definen como porcentaje en peso.

Las composiciones se aplican a los sustratos de vidrio mediante recubrimiento giratorio o con una barra de Meyer.

Las capas curadas por radiación UV se reticulan por radiación UV suministrada mediante una lámpara de mercurio de alta energía (100 %, 10 m/min).

3. Preparación de los materiales probados

La siguiente tabla enlista para cada material que comprende un sustrato recubierto con un recubrimiento funcional:

- la presencia o ausencia de una capa protectora orgánica,
- la composición polimerizable utilizada,
- la naturaleza del recubrimiento funcional, con “Mono” para monocapa de Ag y “Bi” para bicapa de Ag,
- el contenido de sólidos,
- el espesor de la capa protectora orgánica.

Materiales	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4	Comp. 14
Composición polimerizable	No	A	A	B	A
Recubrimiento funcional*	Mono	Mono	Mono	Mono	Bi
Contenido en sólidos(%)	0	85 - 100	30-40	30-40	100
Espesor [mm]	0	15	3-4	3-4	16

Materiales	5	6	7	8	9	10	11
Composición polimerizable	C	C	C	C	C	C	C
Recubrimiento funcional*	Mono	Mono	Mono	Mono	Mono	Mono	Mono
Contenido de sólidos(%)	2	5	10	20	30	30-40	100
Espesor [mm]	0,15	0,34	0,64	1,4	2,6	3-4	≈15

Materiales	12	13
Composición polimerizable	D	E
Recubrimiento funcional*	Bi	Bi
Contenido de sólidos(%)	100	100
Espesor [mm]	11	13-14

III. Caracterización

1. Descripción de las pruebas

Se llevaron a cabo las pruebas para evaluar la resistencia de la pila de capas delgadas ala intemperie y a la abrasión y en particular:

- la prueba de resistencia a la aspersion de sal neutra según la norma EN 1096 (Anexo D de la norma), conocida como prueba NSS,
- la prueba PV1200 de resistencia a la alta humedad,
- la prueba PCT (prueba de olla de presión),
- la prueba de rayones de Erichsen (EST),
- la prueba de lado pequeño-ligero (SSL).

La prueba de resistencia a la aspersion de sal neutra consiste en someter una muestra a 40 °C, HR al 100 %, durante 96 horas.

La prueba PCT consiste en someter una muestra a 120 °C durante 12 h a una presión de 1,2 bares de presión.

La prueba PV1200 consiste en someter una muestra durante 20 ciclos, al 80 % de humedad relativa, a los ciclos:

ES 2 983 022 T3

- (-40)°C durante 4 horas, después
- 80 °C durante 4 horas.

5 La prueba de Erichsen consiste en dar el valor a la fuerza necesaria, en newtons, para producir un rayón en la capa final (punta de Van Laar, bola de acero). La prueba se lleva a cabo en etapas de 0,5 N, iniciado con 0,5 N. En los ejemplos, se utilizaron diferentes puntas. En todos los casos, la prueba se valida si ocurre la aparición de rayones para una fuerza mayor o igual a 3 N.

10 La prueba de “lado pequeño-ligero” consiste enfrotar, en una muestra del material, un sello de 4 cm del lado de recubrimiento funcional en la puerta del auto instalado en un evaluador de lavabilidad y abrasión (Elcometer 1720) al aplicar una fuerza de contacto de 4 N durante 10.000 ciclos.

15 La emisividad se calculó según los criterios definidos en la norma internacional NF EN 12898: 2001. En el contexto de los ejemplos establecidos en adelante, se considera que una emisividad de hasta 30 % es satisfactoria, y que, más allá de esto, el material ya no puede utilizarse satisfactoriamente como encristalado de aislamiento.

2. Resultados

20 Los resultados se dan en las tablas siguientes con las indicaciones:

- OK: cuando el material ha pasado la prueba,
- NOK: cuando el material no ha pasado la prueba.

25

Material	% de Emisividad	Resistencia química			Resistencia mecánica	
		NSS	PCT	PV1200	EST*	SSL
Comp. 1	3-4: OK	NOK	NOK	OK	0,5 N-NOK	NOK
Comp. 2	81: NOK	OK	OK	OK	2-2,5 N - NOK	/
Comp. 3	22-30: OK	/	/	/	0,5-1 N - NOK	/
Comp. 4	25-30: OK	OK	OK	OK	2 N - NOK	NOK
10	25-30: OK	OK	OK	OK	≥ 4 N - OK	OK

EST*: fuerza de la que surgen los rayones con una punta de 1 mm de radio de curvatura.

35

Material	Espesor en µm	EST***
Comp. 14	16	2: NOK
12	11	4: OK
13 (5-1)	13-14	3: OK

EST*: fuerza de la que surgen los rayones con una punta con un radio de curvatura de 0,5 mm.

40

Material	Espesor en µm	% de TL	% de Emisividad	EST* N
1	0	83,1	3,52: OK	< 0,5: NOK
5	0,15	72,0	3,44: OK	< 0,5: NOK
6	0,34	71,7	3,79: OK	2: NOK
7	0,64	75,7	5,58: OK	4: OK
8	1,4	76,2	18,35: OK	7: OK
9	2,6	76,4	24,85: OK	8: OK
10	3-4	-	25-30: OK	8: OK

EST*: fuerza de la que surgen los rayones con una punta con un radio de curvatura de 1 mm.

50

3. Conclusión

55 Un recubrimiento funcional no protegido por una capa protectora orgánica (Material Comp. 1) muestra una durabilidad química limitada. No pasa las pruebas NSS y PCT de resistencia química ni las pruebas EST y SSL de resistencia mecánica.

60 La adición de una capa protectora orgánica gruesa (Material Comp. 2 o Comp. 14) hace posible mejorar la durabilidad química. Hace posible mejorar la resistencia mecánica, pero no lo suficiente. La capa protectora se raya, provocando que la estética del material sea inaceptable. Finalmente, la absorción de tal capa en infrarrojo es demasiado alta. La emisividad obtenida no es satisfactoria. El material que comprende esta capa protectora no puede utilizarse satisfactoriamente como encristalado de aislamiento.

65 La adición de una capa protectora orgánica delgada (Material Comp. 3 o Comp. 4) hace posible retener una emisividad lo suficientemente baja (< 30 %). Sin embargo, la resistencia mecánica no se mejora lo suficiente.

Los materiales 12 y 13 muestran que al utilizar una alta proporción de compuestos de (met)acrilato de alta funcionalidad, en particular:

- 5 - compuestos de (met)acrilato que tienen 6 grupos funcionales de (met)acrilato (Material 13),
- más de 65 % en peso de compuesto de acrilato que tienen 4 grupos funcionales de (met)acrilato (Material 12),
10 una resistencia mecánica suficientemente mejorada se obtiene con respecto a los rayones, respectivamente mayores de 4 y 3 N con respecto a los materiales de la técnica anterior como se describe en la solicitud WO 2015/019022 que tiene una fuerza de 2 N (Material Comp. 2).

Los ejemplos 7 a 11 muestran que se hace posible la capa protectora de la invención, con espesores finos, en particular entre 0,5 y 10 μm , para obtener tanto una emisividad satisfactoria como una protección mecánica satisfactoria.

15 La reducción de la transmisión de luz (TL) es muy pequeña. En estos ejemplos 5 a 9, la capa protectora orgánica pierde solo de 7 % a 11 % de TL.

20 Finalmente, estos materiales de 5 a 10, que comprenden una capa protectora orgánica delgada obtenida de una composición polimerizable que contiene tanto un compuesto que comprende un grupo poliorganosiloxano como una alta proporción de compuestos de (met)acrilato de alta funcionalidad, hace posible mejorar la resistencia mecánica de los materiales obtenidos de una composición que no comprende una alta proporción de compuestos de (met)acrilato de alta funcionalidad.

REIVINDICACIONES

1. Un material que comprende un sustrato recubierto con un recubrimiento funcional y con una capa protectora orgánica depositada en al menos una parte del recubrimiento funcional, la capa protectora orgánica se obtiene al reticular una composición polimerizable que comprende:
- 5
- a) compuestos de (met)acrilato que no comprenden un grupo poliorganosiloxano y
c) opcionalmente un iniciador de la polimerización,
- 10 **caracterizado por que** los compuestos de (met)acrilato a) comprenden compuestos de (met)acrilato de alta funcionalidad:
- que tienen al menos 4 grupos funcionales de (met)acrilato y que representan, en peso con respecto al peso total de la capa protectora orgánica, al menos 65 % o
- 15 -que tienen al menos 5 grupos funcionales de (met)acrilato y que representan, en peso con respecto al peso total de la capa protectora orgánica, al menos 50 %.
2. El material según la reivindicación 1, **caracterizado además por que** la composición polimerizable comprende compuestos de (met)acrilato a) de alta funcionalidad que tienen al menos 6 grupos funcionales de (met)acrilato y que representan, en peso con respecto al peso total de la capa protectora orgánica, al menos 50 %.
- 20
3. El material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado además por que** los compuestos de (met)acrilato a) tienen al menos 4 grupos funcionales de (met)acrilato y representan, en peso con respecto al peso total de la capa protectora orgánica, por orden incrementado preferiblemente;
- 25
- al menos 70 %, al menos 80 %, al menos 90 %, al menos 95 %, y/o
-a lo sumo 99 %, a lo sumo 98 %, a lo sumo 97 %, a lo sumo 96 %, a lo sumo 95 %.
- 30
4. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado además por que** los compuestos de (met)acrilato a) tienen al menos 5 grupos funcionales de (met)acrilato y representan, en peso con respecto al peso total de la capa protectora orgánica, por orden incrementado preferiblemente:
- 35
- al menos 60 %, al menos 70 %, al menos 80 %, al menos 90 %, al menos 94 %.
5. El material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado además por que** los compuestos de (met)acrilato a) que no comprenden un grupo poliorganosiloxano de alta funcionalidad muestran un peso molecular entre 500 y 10.000 g/mol.
- 40
6. El material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado además por que** la composición polimerizable comprende al menos un compuesto b) que comprende un grupo poliorganosiloxano y al menos dos grupos funcionales de (met)acrilato.
- 45
7. El material según la reivindicación 6, **caracterizado además por que** el compuesto b) que comprende un grupo poliorganosiloxano representa, por orden incrementado preferiblemente, de 0,05 % a 5 %, 0,1 % a 4 %, 0,2 % a 3 %, 0,3 % a 2 %, 0,4 % a 1,5 % en peso del peso total de los compuestos a), b) y opcionalmente c).
- 50
8. El material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado además por que** los compuestos a), b) y c) que han reaccionado entre sí representan por orden incrementado preferiblemente, al menos 80 %, al menos 90 %, al menos 95 %, al menos 98 % en peso de la capa protectora orgánica.
9. El material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado además por que** la capa protectora orgánica tiene un espesor:
- 55
- de menos de 9 μm , y/o
-más de 0,5 μm .
10. El material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado además por que** la capa protectora orgánica es permanente.
- 60
11. El material que comprende un sustrato según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado además por que** el recubrimiento funcional comprende una pila de capas delgadas que comprenden de forma sucesiva, iniciar desde el sustrato una alternancia de n capas metálicas funcionales a base de plata o una aleación metálica que contenga plata y de (n+1) recubrimientos dieléctricos que comprenden al menos una capa dieléctrica, para que cada capa metálica funcional se coloca entre dos recubrimientos dieléctricos.
- 65

12. El material que comprende un sustrato según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado además por que** el recubrimiento funcional comprende una capa protectora superior no orgánica elegida de nitruros, óxidos u oxinitruros de titanio y/o circonio.
- 5 13. El material que comprende un sustrato según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado además por que** el recubrimiento funcional se deposita por pulverización catódica asistida por campo magnético y la capa protectora orgánica está directamente en contacto con el recubrimiento funcional.
- 10 14. Un en cristalado **caracterizado por que** comprende un material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, ajustado a un vehículo o a un edificio.
15. El en cristalado según la reivindicación 14, **caracterizado además por que** el recubrimiento funcional protegido por la capa protectora orgánica está directamente en contacto con el aire ambiental.
- 15 16. Un vehículo o un edificio que comprende un en cristalado **caracterizado por que** comprende un material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.