

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 887 123**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.02.2016 PCT/FR2016/050419**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2016 WO16135417**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2016 E 16713527 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.07.2021 EP 3262006**

54 Título: **Acrilamiento que comprende un recubrimiento protector**

30 Prioridad:

**24.02.2015 FR 1551552**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.12.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LORENZZI, JEAN-CARLOS;  
GEORGES, BENOÎT y  
LAURENT, STÉPHANE**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 887 123 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Acristalamiento que comprende un recubrimiento protector

5 La invención se refiere a un material y a un método para preparar un material, tal como un acristalamiento, que comprende un sustrato transparente recubierto con un apilamiento de capas delgadas que actúan sobre la radiación infrarroja, que comprende al menos una capa funcional a base de plata.

10 Las capas funcionales a base de plata (o capas de plata) son útiles en varios aspectos: al reflejar la radiación infrarroja, térmica o solar, confieren al material funciones de control solar o baja emisividad. Dado que son eléctricamente conductoras, también hacen posible obtener materiales conductores, por ejemplo electrodos o acristalamientos térmicos.

15 Las capas funcionales a base de plata se depositan entre recubrimientos a base de materiales dieléctricos que generalmente comprenden varias capas dieléctricas que hacen posible ajustar las propiedades ópticas del apilamiento.

20 Con frecuencia, tales materiales deben someterse a tratamientos térmicos, destinados a mejorar las propiedades del sustrato y/o del apilamiento de capas delgadas. En el caso de sustratos de vidrio, estos pueden ser, por ejemplo, tratamientos de templado térmico destinados a reforzar mecánicamente el sustrato mediante la creación de fuertes esfuerzos de compresión en su superficie. Tales tratamientos también pueden mejorar determinadas propiedades del apilamiento, en particular al mejorar las características de cristalización de capas delgadas. Por ejemplo, un apilamiento que comprende una capa de plata, que tiene propiedades de baja emisividad y conducción eléctrica, experimenta una mejora en estas propiedades cuando su estructura cristalina es de mejor calidad: granos más grandes, disminución en los límites de grano, etc.

25 Se conoce la práctica de someter sustratos que tienen tales apilamientos a tratamientos de templado térmico o recocido, en hornos de templado o recocido, o de lo contrario a tratamientos de recocido rápido, por ejemplo mediante el uso de una llama, un soplete de plasma o radiación láser, tal como se describe en la solicitud WO 2008/096089.

30 La resistencia mecánica y la resistencia química de estos materiales que comprenden apilamientos complejos sometidos a tratamientos térmicos de alta temperatura a menudo son insuficientes, siendo este el caso, aún más si cabe, cuando las capas funcionales son capas metálicas a base de plata. Esta baja resistencia mecánica se refleja en la aparición a corto plazo de defectos, tales como lugares de corrosión, rayones, incluso el desgarro completo o parcial del apilamiento durante su uso en condiciones normales. Todos los defectos o rayones, ya sean debidos a corrosión, a tensión mecánica o a adhesión débil entre capas adyacentes, son responsables de afectar de manera perjudicial, no solo al atractivo del sustrato recubierto, sino también a su rendimiento óptico y energético.

35 De manera convencional se usan capas protectoras superiores para diversos fines, en particular para mejorar la resistencia al rayado, la resistencia a la corrosión y/o la resistencia a tratamientos térmicos a alta temperatura.

40 Por ejemplo, se conocen capas protectoras superiores a base de óxido de titanio y de óxido mixto de estaño y cinc.

45 También se conoce el uso de capas de carbono en forma de grafito o amorfa para mejorar la resistencia al rayado.

50 La solicitud EP-2.289.856 se refiere a artículos transparentes que comprenden un sustrato recubierto con un recubrimiento óptico que tiene una o más capas cuya capa más exterior comprende nitruro de silicio y un recubrimiento protector que consiste en una capa de bloqueo de la propagación de rayado "SPB" a base de materiales seleccionados de Ti, Si, Zn, Sn, In, Zr, Al, Cr, Nb, Mo, Hf, Ta y W y una capa que consiste esencialmente en carbono.

55 Las capas de carbono amorfo "DLC" (Diamond-Like Carbon - carbono similar al diamante) comprenden átomos de carbono en una mezcla de estados de hibridación  $sp^2$  y  $sp^3$ . Tales capas no pueden depositarse mediante un método de magnetrón convencional. Generalmente se obtienen mediante plasma-enhanced chemical vapor deposition (deposición química en fase vapor potenciada con plasma - PECVD), mediante ablación con láser, mediante desintegración por arco o deposición de haz iónico.

60 Las capas de carbono de "grafito" comprenden átomos de carbono esencialmente en un estado de hibridación  $sp^2$ . Tales capas se usan algunas veces como una capa protectora temporal. Después pueden retirarse durante un tratamiento térmico mediante oxidación a dióxido de carbono.

65 Sin embargo, los sustratos recubiertos con tales capas no tienen resistencia al rayado suficiente. Además, durante las etapas de transformación y manipulación del material, pero especialmente cuando el material está

destinado a someterse a tratamiento térmico a alta temperatura, las capas protectoras superiores pueden degradarse parcialmente si no se protegen de manera adecuada. La consecuencia de esto es que la capa protectora superior se hace menos eficaz, o incluso ineficaz, después del tratamiento térmico.

5 Las propiedades de los apilamientos a base de plata, tales como neutralidad de color o niveles de rendimiento energético, resultan de un control preciso de los efectos de interferencia óptica. En la mayoría de los casos, es difícil encontrar un compromiso entre obtener buena resistencia antes y después del tratamiento térmico y control de los efectos de interferencia. Esto limita considerablemente la elección de la capa protectora superior (naturaleza y espesor).

10 De hecho, la implementación de un tratamiento térmico hace necesario elegir una capa protectora superior que sea resistente al tratamiento térmico, en detrimento de la elección de una capa protectora que pueda conferir al apilamiento las mejores propiedades, por ejemplo, en lo que se refiere a la resistencia al rayado o a los niveles de rendimiento energético.

15 Esto es aún más cierto para los apilamientos que comprenden varias capas funcionales a base de plata.

Existe la necesidad de proteger más eficazmente los sustratos recubiertos con apilamientos que actúan sobre la radiación infrarroja, que comprenden capas funcionales a base de plata durante las etapas de producción, transformación, transporte y/o almacenamiento.

20 También existe la necesidad de mejorar la resistencia mecánica, tal como la resistencia a la corrosión y la resistencia al rayado de los sustratos recubiertos con apilamientos, que comprenden una capa funcional a base de plata, que deben someterse a tratamiento térmico. Esta mejora debe obtenerse antes y después del tratamiento térmico.

25 El solicitante ha descubierto, sorprendentemente, que el uso de un recubrimiento protector que comprende al menos tres capas, una capa protectora inferior, una capa protectora central a base de grafito de carbono y una capa protectora superior, hace posible mejorar considerablemente la resistencia al rayado.

30 La invención se refiere a un material según la reivindicación 1.

La invención también se refiere a un método para preparar un material según la reivindicación 13.

35 Según el método de la invención, se hace que el sustrato así recubierto se someta a un tratamiento térmico de tal manera que se retira, de la superficie de dicho sustrato, la capa protectora central y la capa protectora superior. La capa central se retira por oxidación a dióxido de carbono. La capa protectora superior se retira, por su parte, mediante el desprendimiento del resto del apilamiento. El material que comprende el recubrimiento protector a base de tres capas se obtiene como un producto intermedio durante la implementación del método según la invención.

40 Las características preferidas que aparecen en el resto de la descripción son aplicables tanto al método según la invención como, cuando proceda, al producto intermedio según la invención.

45 La solución de la invención que comprende un recubrimiento protector compuesto por tres capas hace posible aumentar considerablemente la elección de capas protectoras. Esto hace posible, en particular, elegir tanto una capa protectora superior que tenga la mejor resistencia al rayado antes del templado como una capa protectora inferior que tenga la mejor resistencia al rayado después del templado. Esta elección puede realizarse sin estar limitada por las propiedades ópticas, colorimétricas y de rendimiento energético finales en la medida en que algunas de las capas se eliminan después del tratamiento térmico.

50 La solución de la invención también hace posible mantener intacta la capa protectora inferior antes del tratamiento térmico. Por lo tanto, la solución de la invención hace posible garantizar, así como hace posible la protección antes y después del tratamiento térmico.

55 La capa protectora inferior puede describirse como “permanente” mientras que la capa protectora central y la capa protectora superior pueden describirse como “temporales”.

60 Según la invención, el término “capa permanente” pretende significar una capa que no se retira durante las etapas de transformación, transporte y tratamiento térmico.

Según la invención, el término “capa temporal” pretende significar una capa que se retira durante las etapas de transformación, transporte y tratamiento térmico.

65 La presencia, directamente encima de la capa protectora inferior, de una capa central temporal a base de carbono hace posible, al final del tratamiento térmico, retirar la capa central y la capa protectora superior.

La presencia de una capa protectora superior ubicada encima de la capa de carbono que tiene un espesor de 1 a 10 nm hace posible mejorar aún más la resistencia al rayado antes del tratamiento térmico mediante el uso de una capa superior que es más eficaz que la capa de carbono. De hecho, esta capa superior puede elegirse ventajosamente como una función de las tensiones a las que debe someterse el apilamiento antes del tratamiento térmico.

La etapa de retirada se lleva a cabo ventajosamente después de las etapas de transporte, de corte y de manipulación del sustrato, protegiendo la parte temporal del recubrimiento protector posiblemente después la superficie del sustrato contra rayones.

En el material final, después de retirar las capas temporales del recubrimiento protector, toda la superficie de la capa protectora inferior está preferiblemente en contacto con el exterior.

La capa protectora inferior y la capa protectora superior se eligen de una capa de titanio, de circonio, de hafnio, de cinc y/o de estaño, estando este o estos metales en forma metálica, oxidada o nitrurada.

La capa protectora inferior y/o la capa protectora superior pueden elegirse por lo tanto de una:

- capa metálica de titanio; de circonio; de hafnio; de titanio y circonio; de titanio, circonio y hafnio; de cinc y estaño;
- una capa de nitruro de titanio; de nitruro de circonio; de nitruro de hafnio; de nitruro de titanio y circonio; de nitruro de titanio, circonio y hafnio;
- una capa de óxido de titanio; de óxido de circonio; de óxido de hafnio; de óxido de titanio y circonio; de óxido de titanio, circonio y hafnio; de óxido de cinc y estaño.

Según una realización, la capa protectora inferior y/o la capa protectora superior es (son) a base de titanio y circonio y comprende(n) estos dos metales que están en la forma metálica, oxidada o nitrurada (a continuación en el presente documento a base de titanio y circonio).

Según una realización, la capa protectora inferior y/o la capa protectora superior es (son) a base de óxido de titanio.

Las capas a base de titanio y circonio tienen, en orden creciente de preferencia, una relación de peso de titanio con respecto a circonio Ti/Zr de entre 40/60 y 90/10, entre 50/50 y 80/20, entre 60/40 y 70/30, entre 60/40 y 65/35.

Las capas a base de titanio y circonio tienen, en orden creciente de preferencia, una relación atómica de titanio con respecto a circonio Ti/Zr de entre 70/30 y 95/5, entre 70/30 y 85/15, entre 70/30 y 80/20.

Las capas a base de óxido de titanio-circonio pueden depositarse a partir de un objetivo metálico de TiZr o un objetivo cerámico de TiZrOx. La relación de titanio con respecto a circonio Ti/Zr en la capa es prácticamente equivalente a la del objetivo. Los objetivos cerámicos o metálicos pueden comprender opcionalmente otros elementos que se encuentran en las capas depositadas a partir de estos objetivos.

La capa protectora inferior y/o la capa protectora superior tienen un espesor:

- menor de o igual a 10 nm, menor de o igual a 7 nm o menor de o igual a 5 nm, y/o
- mayor de o igual a 1 nm, mayor de o igual a 2 nm o mayor de o igual a 3 nm.

Según la invención, una capa a base de carbono comprende al menos el 95,0 %, preferiblemente al menos el 96,5 % y mejor aún al menos el 98,0 % en peso de carbono en relación con el peso de la capa a base de carbono. Preferiblemente, la capa a base de carbono comprende menos del 1,0 % en peso de elementos distintos del carbono, en relación con el peso de la capa a base de carbono.

La capa protectora central a base de grafito de carbono comprende átomos de carbono esencialmente en un estado de hibridación sp<sup>2</sup>. Esto significa que los átomos de carbono que forman enlaces carbono-carbono están esencialmente en un estado de hibridación sp<sup>2</sup>. Se considera que los átomos de carbono de la capa están esencialmente en un estado de hibridación sp<sup>2</sup> cuando al menos el 80 %, al menos el 90 %, de hecho incluso el 100 %, de los átomos de carbono están en un estado de hibridación sp<sup>2</sup>. La hibridación de los átomos de carbono puede caracterizarse mediante espectroscopía Fourier transform infrared (infrarroja por transformada de Fourier - FTIR).

La capa a base de carbono según la invención difiere en esta característica de las capas de "DLC", que son capas de carbono amorfo opcionalmente hidrogenado que comprenden átomos de carbono en una mezcla de los

estados de hibridación sp<sup>2</sup> y sp<sup>3</sup>, de manera preferible esencialmente sp<sup>3</sup>. Los átomos de carbono no están esencialmente en un estado de hibridación sp<sup>2</sup>.

5 La capa protectora central a base de carbono según la invención puede obtenerse mediante desintegración catódica potenciada por campo magnético, por ejemplo, usando un objetivo de grafito. La atmósfera en la cámara de deposición comprende un gas neutro, preferiblemente argón.

Según una realización, la capa protectora central tiene un espesor:

- 10
- menor de o igual a 5 nm, menor de o igual a 2 nm, menor de 1 nm, y/o
  - mayor de o igual a 0,1 nm, mayor de o igual a 0,2 nm, mayor de o igual a 0,5 nm.

15 Según una realización ventajosa, la capa protectora central tiene un espesor estrictamente menor de 1 nm, preferiblemente de entre 0,2 y 0,8 nm.

20 Todas las características luminosas presentadas en la presente descripción se obtienen según los principios y métodos descritos en la norma europea EN 410 en relación con la determinación de las características luminosas y solares de los acristalamientos usados en vidrio para la industria de la construcción. Se entiende que Abs. significa, dentro del significado de la presente descripción, la absorción en incidencia normal, bajo el iluminante D65, con un campo de visión de 2°.

25 El apilamiento se deposita mediante desintegración catódica asistida por campo magnético (método del magnetrón). Según esta realización ventajosa, todas las capas del apilamiento se depositan mediante desintegración catódica asistida por campo magnético.

A menos que se mencione otra cosa, los espesores indicados en el presente documento son espesores físicos y las capas son capas delgadas. Se entiende que capa delgada significa una capa que tiene un espesor de entre 0,1 nm y 100 micrómetros.

30 A lo largo de la descripción, el sustrato según la invención se considera que se dispone horizontalmente. El apilamiento de capas delgadas se deposita por encima del sustrato. El significado de las expresiones “por encima” y “por debajo” e “inferior” y “superior” ha de considerarse con respecto a esta orientación. A menos que se estipulen específicamente, las expresiones “por encima” y “por debajo” no significan necesariamente que dos capas y/o recubrimientos estén colocados en contacto entre sí. Cuando se especifica que una capa se deposita “en contacto” con otra capa o un recubrimiento, esto significa que no puede haber una o más capas insertadas entre estas dos capas.

35 Una capa metálica funcional a base de plata comprende al menos el 95,0 %, preferiblemente al menos el 96,5 % y, mejor aún al menos el 98,0 % en peso de plata, con respecto al peso de la capa funcional. Preferiblemente, la capa metálica funcional a base de plata comprende menos del 1,0 % en peso de metales distintos de la plata, con respecto al peso de la capa metálica funcional a base de plata.

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

45 Las capas de plata se depositan entre recubrimientos a base de materiales dieléctricos que generalmente comprenden varias capas dieléctricas, lo que hace posible ajustar las propiedades ópticas del apilamiento. Además, estas capas dieléctricas hacen posible proteger la capa de plata de ataques químicos o mecánicos.

50 Los apilamientos pueden comprender adicionalmente capas de bloqueo, cuya función es proteger las capas funcionales evitando posibles daños relacionados con la deposición de un recubrimiento a base de materiales dieléctricos o relacionados con un tratamiento térmico. Según una realización, el apilamiento comprende al menos una capa de bloqueo ubicada por debajo y en contacto con una capa metálica funcional a base de plata y/o al menos una capa de bloqueo ubicada por encima y en contacto con una capa metálica funcional a base de plata.

55 Entre las capas de bloqueo usadas de manera convencional, pueden mencionarse, en particular cuando la capa funcional es una capa metálica a base de plata, las capas de bloqueo a base de un metal elegido de niobio Nb, tántalo Ta, titanio Ti, cromo Cr o níquel Ni o a base de una aleación obtenida a partir de al menos dos de estos metales, en particular una aleación de níquel y cromo (NiCr).

60 El espesor de cada sobrecapa o subcapa de bloqueo es preferiblemente:

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

65

Según una realización, el apilamiento de capas delgadas comprende al menos una capa metálica funcional a base de plata y al menos dos recubrimientos a base de materiales dieléctricos, comprendiendo cada recubrimiento al menos una capa dieléctrica, de tal manera que cada capa metálica funcional está situada entre dos recubrimientos a base de materiales dieléctricos.

5 Según otra realización, el apilamiento de capas delgadas comprende al menos dos capas metálicas funcionales a base de plata y al menos tres recubrimientos a base de materiales dieléctricos, comprendiendo cada recubrimiento al menos una capa dieléctrica, de tal manera que cada capa metálica funcional está situada entre dos recubrimientos a base de materiales dieléctricos.

10 Según otra realización, el apilamiento de capas delgadas comprende al menos tres capas metálicas funcionales a base de plata y al menos cuatro recubrimientos a base de materiales dieléctricos, comprendiendo cada recubrimiento al menos una capa dieléctrica, de tal manera que cada capa metálica funcional está situada entre dos recubrimientos a base de materiales dieléctricos.

15 Los recubrimientos a base de materiales dieléctricos presentan un espesor mayor de 15 nm, preferiblemente de entre 15 y 50 nm y mejor aún desde 30 hasta 40 nm.

20 Las capas dieléctricas de los recubrimientos a base de materiales dieléctricos presentan las siguientes características, de forma individual o en combinación:

- se depositan mediante desintegración catódica asistida por campo magnético,
- se eligen de capas dieléctricas que tienen una función de barrera o que tienen una función estabilizante,
- 25 - se eligen de óxidos o nitruros de uno o más elementos elegidos de titanio, silicio, aluminio, estaño y cinc,
- tienen un espesor mayor de 5 nm, preferiblemente de entre 8 y 35 nm.

30 Se entiende que las capas dieléctricas que tienen una función de barrera significan una capa compuesta por un material que puede formar una barrera a la difusión de oxígeno y agua a altas temperaturas, procedente de la atmósfera ambiental o del sustrato transparente, hacia la capa funcional. Las capas dieléctricas con una función de barrera pueden ser a base de compuestos de silicio y/o aluminio elegidos de óxidos tales como  $\text{SiO}_2$ , nitruros tales como nitruros de silicio  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y nitruros de aluminio  $\text{AlN}$ , y oxinitruros  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , opcionalmente dopados usando al menos un otro elemento. Las capas dieléctricas que tienen una función de barrera también pueden ser a base de óxido de estaño y cinc.

35 Se entiende que las capas dieléctricas que tienen una función estabilizante significan una capa compuesta por de un material que puede estabilizar la superficie de contacto entre la capa funcional y esta capa. Las capas dieléctricas que tienen una función estabilizante son a base preferiblemente de óxido cristalino, en particular a base de óxido de cinc, opcionalmente dopado usando al menos un otro elemento, tal como aluminio. La capa o capas dieléctricas que tienen una función estabilizante son preferiblemente capas de óxido de cinc.

40 La capa o capas dieléctricas que tienen una función estabilizante pueden aparecer por encima y/o por debajo de al menos una capa metálica funcional a base de plata o de cada capa metálica funcional a base de plata, ya sea directamente en contacto con ella o separada por una capa de bloqueo.

45 Según una realización ventajosa, el apilamiento comprende una capa dieléctrica a base de nitruro de silicio y/o aluminio ubicada por encima de al menos una parte de la capa funcional y por debajo de la capa protectora inferior a base de titanio y circonio. La capa dieléctrica a base de nitruro de silicio y/o aluminio tiene un espesor:

- menor de o igual a 100 nm, menor de o igual a 50 nm o menor de o igual a 40 nm, y/o
- 55 - mayor de o igual a 15 nm, mayor de o igual a 20 nm o mayor de o igual a 25 nm.

La capa dieléctrica a base de nitruro de silicio y/o aluminio está preferiblemente en contacto con la capa protectora inferior a base de titanio y circonio.

60 La capa protectora inferior a base de titanio y circonio está preferiblemente en contacto con la capa protectora central.

La capa protectora central está preferiblemente en contacto con la capa protectora superior.

65 La capa protectora superior es preferiblemente la capa final del apilamiento, es decir, la capa más alejada del sustrato recubierto con el apilamiento (antes del tratamiento térmico).

La capa protectora inferior es preferiblemente la capa final del apilamiento, es decir, la capa más alejada del sustrato recubierto con el apilamiento (después del tratamiento térmico).

Un ejemplo de un apilamiento adecuado según la invención comprende:

- 5
- un recubrimiento a base de materiales dieléctricos ubicado por debajo de la capa metálica funcional a base de plata; el recubrimiento puede comprender al menos una capa dieléctrica a base de nitruro de silicio y/o aluminio,
- 10
- opcionalmente, una capa de bloqueo,
  - una capa metálica funcional a base de plata,
  - opcionalmente, una capa de bloqueo,
- 15
- un recubrimiento a base de materiales dieléctricos ubicado por encima de la capa metálica funcional a base de plata; el recubrimiento puede comprender al menos una capa dieléctrica a base de nitruro de silicio y/o aluminio,
- 20
- una capa protectora.

Los sustratos transparentes según la invención están compuestos por un material inorgánico rígido, tal como compuestos por vidrio, o materiales orgánicos a base de polímeros (o compuestos por polímero).

25 Los sustratos transparentes orgánicos según la invención también pueden estar compuestos por polímero y son rígidos o flexibles. Ejemplos de polímeros adecuados según la invención comprenden, en particular:

- polietileno,
- 30
- poliésteres, tales como poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT) o poli(naftalato de etileno) (PEN);
  - poliacrilatos, tales como poli(metacrilato de metilo) (PMMA);
- 35
- policarbonatos;
  - poliuretanos;
  - poliamidas;
- 40
- poliimidas;
  - polímeros fluorados, tales como fluoroésteres, por ejemplo, etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), etileno-clorotrifluoroetileno (ECTFE), copolímeros fluorados de etileno-propileno (FEP);
- 45
- resinas fotorreticulables y/o fotopolimerizables, tales como resinas de tioleno, poliuretano, uretano-acrilato, poliéster-acrilato, y
- 50
- politiouretanos.

El sustrato es preferiblemente una lámina de vidrio o vitrocerámica.

55 El sustrato es preferiblemente transparente, incoloro (entonces es un vidrio transparente o extratransparente) o de color, por ejemplo azul, gris o bronce. El vidrio es preferiblemente de tipo sosa-cal-sílice, pero también puede ser un vidrio de tipo borosilicato o aluminoborosilicato.

60 El sustrato tiene ventajosamente al menos una dimensión mayor de o igual a 1 m, de hecho incluso 2 m e incluso 3 m. El espesor del sustrato generalmente varía entre 0,5 mm y 19 mm, preferiblemente entre 0,7 y 9 mm, en particular entre 2 y 8 mm, de hecho incluso entre 4 y 6 mm. El sustrato puede ser plano o curvo, de hecho incluso puede ser flexible.

65 El material, es decir, el sustrato transparente recubierto con el apilamiento, está destinado a someterse a un tratamiento térmico a alta temperatura elegido de recocido, por ejemplo mediante recocido ultrarrápido, tal como un recocido por láser o llama, templado y/o flexión. La temperatura del tratamiento térmico es mayor de 400 °C, preferiblemente mayor de 450 °C y mejor aún mayor de 500 °C. Por lo tanto, el sustrato recubierto con el apilamiento puede curvarse y/o templarse.

El material puede estar en forma de un acristalamiento monolítico, un acristalamiento laminado o un acristalamiento múltiple, en particular, un acristalamiento doble o un acristalamiento triple.

5 La invención también se refiere a un método para preparar el material. El método también comprende la etapa durante la cual se hace que el sustrato así recubierto se someta a un tratamiento térmico de tal manera que se retira, de la superficie de dicho sustrato, la capa protectora central y la capa protectora superior. Este tratamiento térmico puede llevarse a cabo a una temperatura mayor de 300 °C o mayor de 400 °C, preferiblemente mayor de 500 °C.

10 Esta etapa de retirada se lleva a cabo preferiblemente justo antes de la etapa de integrar el material en un acristalamiento.

El tratamiento térmico se elige preferiblemente de tratamientos de templado, recocido y recocido rápido.

15 El tratamiento de templado o recocido se lleva a cabo generalmente en un horno, respectivamente un horno de templado o recocido. Todo el material, incluyendo por lo tanto el sustrato, puede llevarse a alta temperatura, de al menos 300 °C en el caso del recocido, y de al menos 500 °C, o incluso 600 °C, en el caso de un templado.

20 El recocido rápido se lleva a cabo preferiblemente usando una llama, un soplete de plasma o radiación láser. En este tipo de método, se crea un movimiento relativo entre el sustrato y el dispositivo (llama, láser, soplete de plasma) para tratar el material. Generalmente, el dispositivo es móvil, y el material pasa orientado hacia el dispositivo de tal manera que trata su superficie. Estos métodos hacen posible suministrar una alta densidad de energía en un periodo de tiempo muy corto, limitando así la difusión del calor hacia el sustrato y por lo tanto el calentamiento de dicho sustrato. La temperatura del sustrato generalmente es como máximo de 100 °C, o incluso de 50° e incluso de 30 °C durante el tratamiento. Cada punto de la capa delgada se somete al tratamiento de recocido rápido durante un periodo generalmente menor de o igual a 1 segundo, o incluso de 0,5 segundos. El tratamiento térmico de recocido rápido se lleva a cabo preferiblemente usando radiación láser, en particular radiación infrarroja. Un método de este tipo se describe por ejemplo en la solicitud WO 2012/022874. El dispositivo de radiación láser puede integrarse en una línea de depósito de capas, por ejemplo una línea de depósito mediante desintegración catódica potenciada por campo magnético (método de desintegración por magnetrón).

Los ejemplos que siguen ilustran la invención aunque sin limitarla.

### Ejemplos

35 Se depositan apilamientos de capas delgadas definidas a continuación en el presente documento sobre sustratos compuestos por vidrio transparente de sosa-cal con un espesor de 4 mm.

40 Los apilamientos se depositan, de manera conocida, en una línea de desintegración catódica (método desintegración por magnetrón) en la que el sustrato pasa por debajo de diversos objetivos.

Para estos ejemplos, las condiciones de la deposición de las capas depositadas mediante desintegración (desintegración denominada "desintegración catódica por magnetrón") se resumen en la tabla siguiente.

Tabla 1	Objetivos empleados	Presión de deposición	Gases	Índice*
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si:Al (92:8 % en p.)	2-15*10 <sup>-3</sup> mbar	Ar: 30-60 % - N <sub>2</sub> : 40-70 %	2,00
NiCr	Ni:Cr (80:20 % at.)	1-5*10 <sup>-3</sup> mbar	Ar al 100 %	-
Ag	Ag	2-3*10 <sup>-3</sup> mbar	Ar al 100 %	-
TiO <sub>2</sub>	TiOx	1,5*10 <sup>-3</sup> mbar	Ar 88 % - O <sub>2</sub> 12 %	2,32
TiZr	TiZr	2-4*10 <sup>-3</sup> mbar	Ar al 100 %	-
C	Grafito	1,5*10 <sup>-3</sup> mbar	Ar al 100 %	2,25

45 at.: atómico; p.: peso; \*: a 550 nm.

Las capas de titanio y de circonio se depositan a partir de un objetivo metálico de TiZr. La relación de titanio con respecto a circonio Ti/Zr en el objetivo es de aproximadamente 57:43 en peso. La relación de titanio con respecto a circonio Ti/Zr en la capa es prácticamente equivalente a la del objetivo.

50 Todos los sustratos se recubren con un apilamiento de capas delgadas que comprende tres capas funcionales a base de plata que varían solo por la naturaleza del recubrimiento protector. Este apilamiento comprende la siguiente secuencia de capas comenzando a partir del sustrato de vidrio:

- 55 - Recubrimiento a base de materiales dieléctricos: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO,
- Ag/NiCr,

- Recubrimiento a base de materiales dieléctricos: ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO,
- Ag/NiCr,
- Recubrimiento a base de materiales dieléctricos: ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO,
- Ag/NiCr,
- Recubrimiento a base de materiales dieléctricos: ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,
- Recubrimiento protector.

Los sustratos recubiertos se tratan térmicamente. La porción temporal del recubrimiento protector se retira totalmente.

Tratamiento térmico	Recubrimiento protector: Capa protectora	Inv. 1	Inv. 2	Inv. 3	Cp.1	Cp.2
Antes	- Superior (de 1 a 5 nm) - Central (de 1 a 3 nm) - Inferior (de 1 a 5 nm)	TiOx C TiZr	TiOx C SnZnO	TiOx C TiOx	- C TiZr	- - TiZr
Después	- Inferior (de 1 a 5 nm)	TiZrO	SnZnO	TiOx	TiZrO	TiZrO

Después del tratamiento térmico, se oxidan las capas protectoras inferiores a base de titanio y circonio. Para evaluar la resistencia mecánica del apilamiento, se llevaron a cabo diversos ensayos:

- Ensayo de lana de acero,
- Ensayo de horquilla.

El ensayo de lana de acero y el ensayo de horquilla son dos ensayos que consisten en producir deliberadamente rayones en la superficie del material en el lado del apilamiento.

El ensayo de lana de acero consiste en llevar a cabo un número determinado de movimientos de un lado a otro, frotando el material recubierto en el lado del apilamiento con un trozo de lana de acero con una presión constante.

El objetivo del ensayo de horquilla es simular las condiciones de frotamiento a las que puede someterse un sustrato recubierto con un apilamiento en un soporte de horquilla. Este ensayo consiste en frotar el material recubierto en el lado del apilamiento con una cuerda que procede de un soporte de horquilla.

Estos dos ensayos se llevaron a cabo en sustratos limpios. Después de producir rayones, los sustratos limpios se someten a una etapa de limpieza que consiste de varias pasadas en una máquina de lavado.

Posteriormente, los sustratos se templan, por ejemplo, durante 5 minutos a 650 °C. Después se evalúa visualmente el estado del material.

Se asigna una calificación en función de la siguiente escala de calificaciones:

- 1: vidrio no rayado o rayado muy ligeramente (de 0 a 5 rayones),
- 2: vidrio ligeramente rayado (hasta 20 rayones),
- 3: vidrio bastante rayado (hasta 50 rayones),
- 4: vidrio muy rayado (número de rayones mayor de 50).

Ejemplo	Ensayo	Calificación	Observación
Inv.1	Lana de acero	1	Nada a simple vista
	Horquilla	1	
Cp.1	Lana de acero	2	Algunos puntos de corrosión a lo largo de los sitios frotados por las cuerdas
	Horquilla	2	
Cp.2	Lana de acero	2	Algunos puntos de corrosión a lo largo de los sitios frotados por las cuerdas
	Horquilla	2	

El material según la invención supera cada uno de estos ensayos y proporciona, en términos de resistencia al rayado, resultados excelentes. Además, la etapa de lavado no modifica las buenas propiedades de resistencia al rayado obtenidas.

5 Para evaluar la resistencia mecánica del apilamiento, se llevaron a cabo los diversos ensayos siguientes en el material según la invención:

- Erichsen scratch test (ensayo de rayado de Erichsen - EST),

10 - Erichsen brush test (ensayo de cepillado de Erichsen - EBT), antes y después del templado, en 1000 ciclos,

- Ensayo de limpieza.

15 El Erichsen brush test (ensayo de cepillado de Erichsen - EBT) consiste en someter diferentes sustratos recubiertos, antes del templado (EBT) y después del templado (TT-EBT), a un determinado número de ciclos (1000) durante los que el apilamiento, cubierto con agua, se frota usando un cepillo. Se considera que un sustrato supera el ensayo si no hay ninguna marca visible a simple vista. El ensayo antes del templado proporciona una buena indicación de la capacidad del acristalamiento de rayarse durante una operación de lavado. El ensayo  
20 después del templado proporciona una buena indicación de la propagación de los rayones después del tratamiento térmico.

El ensayo de rayado de Erichsen (EST) consiste en aplicar una fuerza a la muestra, en Newtons, utilizando una punta (punta de Van Laar, bola de acero). Dependiendo de la resistencia al rayado del apilamiento, pueden  
25 obtenerse diferentes tipos de rayones: continuos, no continuos, anchos, estrechos y similares.

El ensayo de limpieza consiste en tres pases del sustrato a través de la máquina de lavado.

El material según la invención supera cada uno de estos ensayos y proporciona, en términos de resistencia al rayado, resultados excelentes.  
30

**REIVINDICACIONES**

1. Un material que comprende un sustrato transparente compuesto por vidrio o polímero recubierto con un apilamiento de capas delgadas que comprende al menos una capa funcional a base de plata, **caracterizado por que** el apilamiento comprende un recubrimiento protector depositado encima de al menos una porción de la capa funcional, comprendiendo el recubrimiento protector:
- una capa protectora inferior que tiene un espesor de entre 1 y 10 nm,
  - una capa protectora central a base de grafito de carbono ubicada encima de la capa protectora inferior, y
  - una capa protectora superior que tiene un espesor de entre 1 y 10 nm ubicada encima de la capa protectora central,
- la capa protectora inferior y la capa protectora superior se eligen de una capa de titanio, de circonio, de hafnio, de cinc y/o de estaño, estando este o estos metal(es) en la forma metálica, oxidada o nitrurada.
2. El material según la reivindicación 1 2, **caracterizado por que** la capa protectora inferior y/o la capa protectora superior tienen un espesor:
- menor de o igual a 5 nm, y/o
  - mayor de o igual a 2 nm.
3. El material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la capa protectora inferior es a base de titanio y circonio, estando estos dos metales en forma metálica, oxidada o nitrurada.
4. El material según la reivindicación 3, **caracterizado por que** la capa protectora inferior a base de titanio y circonio tiene una relación de peso de titanio con respecto a circonio Ti/Zr de entre 40/60 y 90/10.
5. El material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la capa protectora superior es a base de óxido de titanio.
6. El material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la capa protectora central a base de grafito de carbono comprende átomos de carbono esencialmente en un estado de hibridación sp<sup>2</sup>.
7. El material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la capa protectora central tiene un espesor:
- menor de o igual a 5 nm, y/o
  - mayor de o igual a 0,5 nm.
8. El material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el apilamiento de capas delgadas comprende al menos una capa metálica funcional a base de plata y al menos dos recubrimientos a base de materiales dieléctricos, comprendiendo cada recubrimiento al menos una capa dieléctrica, de tal manera que cada capa metálica funcional está situada entre dos recubrimientos a base de materiales dieléctricos.
9. El material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el apilamiento de capas delgadas comprende al menos dos capas metálicas funcionales a base de plata y al menos tres recubrimientos a base de materiales dieléctricos, comprendiendo cada recubrimiento al menos una capa dieléctrica, de tal manera que cada capa metálica funcional está situada entre dos recubrimientos a base de materiales dieléctricos.
10. El material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el apilamiento de capas delgadas comprende al menos tres capas metálicas funcionales a base de plata y al menos cuatro recubrimientos a base de materiales dieléctricos, comprendiendo cada recubrimiento al menos una capa dieléctrica, de tal manera que cada capa metálica funcional está situada entre dos recubrimientos a base de materiales dieléctricos.
11. El material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el apilamiento comprende:
- un recubrimiento a base de materiales dieléctricos, situado por debajo de la capa metálica funcional a base de plata,
  - opcionalmente, una capa de bloqueo,

- una capa metálica funcional a base de plata,
  - opcionalmente, una capa de bloqueo,
  - un recubrimiento a base de materiales dieléctricos, ubicado encima de la capa metálica funcional a base de plata,
  - una capa protectora.
- 5
12. El material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, de manera que el sustrato transparente está:
- 10
- compuesto por vidrio de sosa-cal-sílice, o
  - compuesto por polietileno, por poli(tereftalato de etileno) o por poli(naftalato de etileno).
13. Un método de preparación de un material que comprende un sustrato transparente compuesto por vidrio o polímero recubierto con un apilamiento de capas delgadas depositadas mediante desintegración catódica, opcionalmente desintegración catódica asistida por campo magnético, el proceso comprende la secuencia de las siguientes etapas:
- 15
- se deposita al menos una capa funcional sobre el sustrato transparente, después
  - se deposita un recubrimiento a base de materiales dieléctricos encima de la capa funcional, después
  - se deposita una capa protectora inferior que tiene un espesor de entre 1 y 10 nm encima del recubrimiento a base de materiales dieléctricos,
  - se deposita una capa protectora central de grafito de carbono encima de la capa protectora inferior,
  - se deposita una capa protectora superior que tiene un espesor de entre 1 y 10 nm encima de la capa protectora central,
- 20
- 25
- la capa protectora inferior y la capa protectora superior se eligen de una capa de titanio, de circonio, de hafnio, de cinc y/o de estaño, estando este o estos metal(es) en la forma metálica, oxidada o nitrurada.
14. El método de preparación de un material según la reivindicación 13, **caracterizado por que** se hace que el sustrato así recubierto se someta a un tratamiento térmico de tal manera que se retira, de la superficie de dicho sustrato, la capa protectora central y la capa protectora superior.
- 30