

Material que contiene una superposición de capas con propiedades térmicas

La presente invención trata sobre un material que incluye un sustrato transparente sobre cuya superficie se encuentra depositada una superposición de capas, la que incluye una pluralidad de capas funcionales que actúan sobre la radiación solar y/o infrarroja susceptible de impactar contra esa superficie. La invención también se refiere a un cristal que contiene tal material.

Los acuerdos y disposiciones legales que tienen por objetivo reducir el impacto de las actividades humanas sobre el medioambiente se multiplican tanto a nivel regional y nacional como internacional. Particularmente, estos acuerdos y disposiciones buscan reducir el consumo de energía de las infraestructuras. En especial, dichas regulaciones se ocupan de los equipamientos de los edificios y vehículos, de manera de reducir el consumo de energía que implican sus mecanismos de refrigeración y calefacción.

En muchos casos, las superficies vidriadas constituyen la mayor parte de las superficies exteriores de los edificios y vehículos, y su extensión no deja de crecer para responder a las necesidades que plantean los usuarios en materia de iluminación con luz natural. Sin embargo, estas superficies vidriadas pueden ser fuentes pasivas de calor (sobre todo en períodos muy soleados) como así también fuentes de disipación de calor (sobre todo en períodos invernales). Consecuentemente, las variaciones de temperaturas en el interior de los edificios y vehículos dotados de estas superficies vidriadas pueden ser muy importantes. Estas variaciones de temperaturas pueden generar sensaciones de incomodidad e incitar a hacer un uso importante de los medios de refrigeración y calefacción.

Por razones energéticas y de confort, las superficies vidriadas deben ser funcionalizadas a fin de actuar sobre las radiaciones solares y/o infrarrojas incidentes, de manera de reducir los fenómenos de “efecto invernadero”. En general, la funcionalización de estas superficies es llevada a cabo depositando sobre ellas una superposición de capas que incluye capas funcionales metálicas. Estas capas confieren a dichas superficies y al cristal que las contiene funciones denominadas «selectivas», que permiten disminuir la cantidad de energía transmitida a través del cristal hacia el interior, sin perjudicar la transmisión luminosa en el espectro visible. Generalmente, el desempeño de las superficies vidriadas o cristales funcionalizados es evaluado mediante tres parámetros:

- El factor solar, g , definido como la relación entre la energía total transmitida a través de la superficie vidriada o del cristal hacia el interior y la energía solar incidente;
- La transmisión luminosa en el espectro visible, T_L , definida como la relación entre la cantidad de luz incidente y la cantidad de luz del espectro visible transmitida a través de la superficie vidriada o del cristal;
- La selectividad, s , definida como la relación entre la transmisión luminosa T_L y el factor solar g , es decir, T_L/g .

Las superficies vidriadas o los cristales que contienen las capas que nos ocupan poseen idealmente funciones que permiten que:

- la transmisión luminosa sea más elevada, al menos del 65 %, incluso del 68 %,
- el factor solar sea del 36 % como máximo,
- la selectividad sea de al menos 1,9.

Por otra parte y por razones estéticas, estas superficies vidriadas y cristales deben presentar, tanto respecto de la reflexión exterior como de la reflexión interior y de la transmisión, un aspecto superficial agradable a la vista. Esto se manifiesta, en particular, por un color neutro —es decir, preferentemente próximo al color gris dentro de la gama cromática azul verdosa— cuyos matices deben ser variables conforme el ángulo de observación.

La solicitud de patente WO2012093238 A1 describe un material que contiene una superposición de capas que incluye al menos tres capas funcionales metálicas a base de plata. Cada una de estas capas funcionales está separada de las otras por un conjunto dieléctrico de capas. Tanto el conjunto dieléctrico de capas ubicado por debajo de la primera capa funcional partiendo del sustrato como el conjunto dieléctrico de capas situado por encima de la última capa funcional partiendo del sustrato contienen una capa con un alto índice de refracción, igual o superior a 2,15 a 550 nm. Los valores de transmisión luminosa, del factor solar y de la selectividad mencionados más arriba se logran con posterioridad a que tanto la superposición de capas y el sustrato hayan sido sometidos a un tratamiento térmico con temperaturas superiores a 500 °C. Los valores de los dos parámetros a^* y b^* en el sistema $L^*a^*b^*$ están próximos a cero (particularmente, para a^* son inferiores a 2) y presentan una variación poco importante cuando el ángulo de observación varía entre 0 ° y 60 °.

La solicitud de patente WO2017006029 A1 describe un material que incluye un sustrato transparente y una superposición de capas que presenta al menos tres capas funcionales

metálicas a base de plata. Cada una de estas capas funcionales está separada de las otras por un conjunto dieléctrico de capas. Cada conjunto dieléctrico de capas incluye al menos una capa de un alto índice de refracción, igual o superior a 2,15 y un espesor óptico superior a 20 nm. Para cada conjunto dieléctrico de capas, la relación entre el espesor óptico de la capa de alto índice de refracción y el espesor óptico del conjunto dieléctrico que la contiene es superior a 0,3. Los valores mencionados *supra* de transmisión luminosa, factor solar y selectividad son alcanzados sin que se efectúe ningún tratamiento térmico. El cristal que contiene el citado material responde también a los mismos requisitos de neutralidad de los colores que en el documento WO2012093238 A1.

A efectos de economizar los recursos mineros y energéticos necesarios para su fabricación, se impone poder simplificar a los productos conservando los mismos rendimientos. En la especie, es conveniente poseer un material que satisfaga las exigencias descriptas en lo que hace a transmisión luminosa, factor solar, selectividad y coloración por medio de una superposición de capas simplificada, tratando de limitar —en la medida de lo posible— los elementos químicos costosos y sin recurrir a un tratamiento térmico.

La presente invención se refiere a un material que contiene un sustrato transparente. Sobre al menos una de las caras de este sustrato se deposita una superposición de capas que incluye n capas funcionales metálicas a base de plata y $n+1$ conjuntos dieléctricos de capas, siendo n igual o superior a 3 y encontrándose cada capa funcional metálica a base de plata dispuesta entre dos conjuntos dieléctricos de capas. Cabe resaltar respecto del material que nos ocupa que, tanto el conjunto dieléctrico de capas ubicado por debajo de la primera capa funcional metálica a base de plata partiendo del sustrato como el conjunto dieléctrico de capas situado por encima de la última capa funcional metálica a base de plata partiendo del sustrato contienen una capa con un alto índice de refracción, igual o superior a 2,15 a una longitud de onda de 550 nm;

– El valor del índice de refracción de al menos una de las mencionadas capas con alto índice es igual o superior a 2,40 a una longitud de onda de 550 nm, y

– El valor de la relación entre el espesor óptico de cada una de las mencionadas capas con alto índice de refracción y el espesor óptico del conjunto dieléctrico de capas que las contiene está comprendido entre 0,25 y 0,55.

En esta descripción se utilizan las definiciones y los significados siguientes.

Los términos “primer/a”, “último/a”, “por encima” y “por debajo” hacen referencia a la posición de las capas o de un conjunto de capas que integran la superposición de capas que nos ocupa en relación con la orientación y la posición del sustrato sobre el cual se encuentran depositadas. La ubicación del sustrato puede ser horizontal, vertical o inclinada de acuerdo a la elección que se realice para implementar la invención. El orden en el que se enumeran las capas o conjuntos de capas se define desde el sustrato en dirección de la superficie de la superposición de capas opuesta a aquel. De este modo, los términos «primer/a» y «último/a», cuando hacen referencia a una capa o a un conjunto de capas, dan a entender que se trata de la capa o conjunto de capas que se encuentra más cerca o más lejos, respectivamente, del sustrato. Por su parte, los términos «por encima» y «por debajo» cuando se refieren a la posición de una capa o de un conjunto de capas con relación a la posición de una capa funcional, dan a entender que se trata de la capa o del conjunto de capas que se encuentra más cerca o más lejos, respectivamente, del sustrato. Estos dos términos, “por encima” y “por debajo” no significan de ningún modo que la capa o el conjunto de capas al que se refieren se encuentren en contacto con la capa funcional respecto de la cual son definidos. No se excluye la posibilidad de que existan entre esas dos capas otras capas intermedias. La expresión «en contacto» es específicamente utilizada para indicar que no existe ninguna otra capa dispuesta entre ellas.

El término “espesor” utilizado para referirse a una capa sin ninguna otra precisión o calificativo hace alusión al espesor físico, real o geométrico, E , de dicha capa. Se expresa en nanómetros. La expresión “espesor óptico” se utiliza para indicar de manera explícita al espesor óptico, representado como E_o , de una capa. Se lo define por la relación $E_o = n * E$ en la que n es el índice de refracción de la capa y E su espesor físico, real o geométrico. El índice de refracción de las capas es medido a una longitud de onda electromagnética de 550 nm. Del mismo modo, el espesor óptico se expresa en nanómetros.

La expresión “conjunto dieléctrico de capas” se refiere a una o varias capas que están en contacto entre sí y forman una superposición globalmente dieléctrica, es decir, que no tiene las funciones de una capa funcional metálica. En el caso de que el conjunto dieléctrico contenga varias capas, estas pueden ser ellas mismas dieléctricas. El espesor (espesor óptico), de un conjunto dieléctrico de capas corresponde a la suma de los espesores, (espesores ópticos), de cada una de las capas que lo constituyen.

En esta descripción, la expresión “a base de”, utilizada para calificar a un material o a una capa en relación a su contenido, significa que la fracción de masa del constituyente que contiene es al menos del 50 %, en particular de al menos el 70 % y preferentemente de al menos el 90 %.

La transmisión luminosa en el espectro visible, el factor solar y la selectividad han sido definidos, medidos y calculados de conformidad con las normas EN 410 y EN 14501. El color es medido en el espacio de color $L^*a^*b^*$ CIE 1976 conforme la norma ISO 11664 con un iluminante D65 y un campo visual de 2 ° para el observador de referencia.

Un cristal que contiene un material conforme la invención presenta preferentemente una transmisión luminosa en el espectro visible de al menos el 68 %, un factor solar de 36 % como máximo y una selectividad de al menos 1,9. El aspecto estético del cristal se caracteriza de manera preferida por un color neutro en reflexión, variando ligeramente el tinte cuando el ángulo de observación varía entre 0 ° y 60 °. Particularmente, el valor absoluto de la variación de los parámetros a^* y b^* en el espacio de color $L^*a^*b^*$ cuando el ángulo de observación varía entre 0° y 60 ° es inferior o igual a 5.

Cada conjunto dieléctrico de capas incluye generalmente al menos una capa a base de un material dieléctrico, el que puede ser a base de nitruro, particularmente de nitruro de silicio o nitruro de aluminio y/o a base de óxidos.

Las capas funcionales metálicas son capas continuas. Se encuentran preferentemente en un número de tres o cuatro. La fracción de masa de plata contenida en las capas funcionales metálicas a base de plata es de al menos un 95 %, preferentemente de al menos un 98 %.

A fin de disminuir la cantidad de material depositado, puede reducirse convenientemente el espesor de las capas funcionales metálicas a base de plata sin perjudicar los rendimientos ópticos y térmicos, siempre que el espesor de cada capa funcional metálica a base de plata sea superior al de la capa funcional a base de plata que la precede partiendo del sustrato. De manera general, el espesor de cada una de las capas funcionales a base de plata se encuentra preferentemente comprendido entre 6 nm y 20nm.

Por la misma razón que la que justifica la reducción de la cantidad de material depositado, los espesores de los conjuntos dieléctricos de capas también pueden ser reducidos sin perjudicar sus rendimientos ópticos y térmicos, siempre que el espesor óptico del conjunto dieléctrico de capas ubicado por encima de la última capa funcional metálica a base de plata partiendo del sustrato sea inferior o igual al espesor óptico del conjunto dieléctrico de capas situado por debajo de la primera capa funcional metálica a base de plata partiendo del sustrato. Como indicación ilustrativa, el espesor óptico del conjunto dieléctrico de capas ubicado por encima de la última capa funcional metálica a base de plata partiendo del sustrato se encuentra comprendido entre 20 nm y 50 nm, preferentemente entre 30 nm y 40 nm, y el espesor óptico del conjunto dieléctrico de capas situado por debajo de la primera capa funcional metálica a base de plata partiendo del sustrato se encuentra comprendida entre 50 nm y 100 nm, preferentemente entre 55 nm y 75 nm.

De acuerdo a la invención, el conjunto dieléctrico de capas ubicado por debajo de la primera capa funcional metálica a base de plata partiendo del sustrato y el conjunto dieléctrico de capas situado por encima de la última capa funcional metálica a base de plata partiendo del sustrato contienen, preferentemente, una capa de un alto índice de refracción, igual o superior a 2,15 a una longitud de onda de 550 nm. Estas capas de un alto índice de refracción pueden estar constituidas a base de compuestos seleccionados entre TiO_2 , MnO , WO_3 , NiO , ZnTiO_4 , Nb_2O_5 , BaTiO_3 , Bi_3O_3 , SiZrN , Zr_3N_4 .

Cuando el valor del índice de refracción de al menos una de dichas capas de alto índice de refracción es igual o superior a 2,40 a una longitud de onda de 550 nm, conforme la invención, esa capa puede estar constituida a base de compuestos seleccionados entre TiO_2 , BaTiO_3 , Bi_3O_3 , Zr_3N_4 .

Si las capas con alto índice de refracción que nos ocupan presentan todas un índice de refracción superior a 2,40 a una longitud de onda de 550 nm, pueden estar constituidas a base del mismo compuesto o de compuestos diferentes.

No se requiere que los compuestos incluidos en las capas con alto índice de refracción (particularmente aquellos indicados como ejemplo) sean perfectamente estequiométricos. Pueden presentar desvíos de la estequiometría esperada debido a la cantidad de oxígeno, nitrógeno y/u otros elementos, siempre que el valor del índice de refracción —a saber, superior a 2,15 o 2,40— a una longitud de onda de 550 nm, sea respetado. Del mismo modo, es posible que contengan elementos potenciadores, como aluminio.

Tanto el sustantivo «estequiometría» como los adjetivos derivados de él deben ser interpretados de conformidad con el sentido convencional que se les da en el ámbito técnico. En particular, significa que las proporciones de elementos químicos que constituyen un compuesto

corresponden a los del «compuesto definido» tal como lo describen los diagramas termoquímicos o las convenciones vigentes del ámbito técnico en cuestión.

A fin de reducir la cantidad de material depositado, los espesores ópticos de cada una de las mencionadas capas de alto índice de refracción pueden encontrarse comprendidos ventajosamente entre 10 nm y 70 nm, preferentemente entre 20 nm y 50 nm.

Es preferible que el valor del coeficiente de absorción de las capas de alto índice de refracción a 550 nm sea inferior o igual a 0,02. En consecuencia, aunque sea tal vez posible alcanzar los rendimientos óptimos y térmicos deseados con capas metálicas de alto índice de refracción, no es aconsejable su uso a los fines de la presente invención. El valor del coeficiente de absorción de estas es ligeramente superior a 0,02. Sin embargo, es posible que un recocado de un material conforme la invención que incluya a una capa metálica de esas características en una atmósfera oxidante, permita la oxidación de tal capa metálica de manera de que su índice de refracción sea superior a 2,15 y el valor de su coeficiente de absorción, inferior o igual a 0,02.

De acuerdo a un modo particular de realización de la invención, el espesor óptico de conjunto dieléctrico de capas situado por debajo de la primera capa funcional a base de plata es inferior a los espesores ópticos de cada uno de los conjuntos dieléctricos de capas ubicados entre la primera y la última capa funcional metálica a base de plata. La principal ventaja de este modo de realización es que permite reducir aún más los espesores de las capas que están superpuestas. En particular, el espesor óptico de cada uno de los conjuntos dieléctricos de capas situados entre la primera y la última capa funcional metálica a base de plata se encuentra comprendido entre 100 nm y 200 nm, preferentemente entre 150 nm y 180 nm.

De acuerdo a otro modo de realización de la invención, cada conjunto dieléctrico de capas ubicado entre la primera y la última capas funcionales metálicas a base de plata partiendo del sustrato, no contiene ninguna capa de alto índice de refracción en la que el valor de dicho índice a 550 nm es igual o superior a 2,15. Efectivamente, se ha comprobado que no existen beneficios suplementarios significativos cuando las primera y última capas funcionales metálicas a base de plata partiendo del sustrato incluyen una capa de alto índice de refracción. Las variaciones de los parámetros ópticos y térmicos no son significativas. En consecuencia, la presencia de una capa de alto índice de refracción puede omitirse cuando se desea simplificar la superposición de capas. Esto tiene como ventaja adicional el hecho de reducir los costos asociados al uso de elementos químicos necesarios para conformar las capas de alto índice de refracción.

La superposición de capas puede incluir, además, una capa estabilizante, denominada de «contacto inferior» dispuesta por debajo de una capa funcional metálica a base de plata, con la que se encuentra en contacto. La función de esta capa (generalmente de muy reducido espesor) es la de favorecer la adhesión y la cristalización de la plata. Esta capa se denomina también «capa de humectación». En tal sentido, puede ser conveniente disponer una capa de esta naturaleza por debajo y en contacto con cada capa funcional metálica a base de plata que posea la superposición de capas en cuestión. Esta capa está, preferentemente, constituida a base de óxidos seleccionados entre: óxido de zinc, de níquel o de magnesio; óxidos mixtos de zinc y estaño, óxidos mixtos de zinc y magnesio; óxidos mixtos de zinc y titanio.

Los compuestos incluidos en las capas de «contacto inferior» pueden presentar desvíos de la estequiometría esperada debido a la cantidad de oxígeno, nitrógeno y/u otros elementos. Pueden contener elementos potenciadores, como el aluminio para el óxido de zinc.

La superposición de capas puede incluir, además, una capa, denominada de bloqueo, dispuesta por encima de una capa funcional metálica a base de plata, con la que se encuentra en contacto. La función de esta capa (generalmente de muy reducido espesor) es la de proteger a la capa de plata cuando se deposita la capa subsiguiente en una atmósfera oxidante, o cuando ciertos elementos (como el oxígeno) son susceptibles de migrar de una capa a la otra durante un tratamiento térmico. Si es necesario, para proteger cada capa de plata, es conveniente disponer una capa de bloqueo por encima de cada capa funcional a base de plata incluida en la superposición de capas y en contacto con ellas. Esta capa se encuentra constituida preferentemente a base de metales o aleaciones seleccionadas entre Ti y NiCr.

La superposición de capas puede eventualmente incluir, además, una capa denominada «de terminación», ubicada por debajo de la capa de contacto inferior, con la que se encuentra en contacto. Su función es la de favorecer el crecimiento de la capa de contacto inferior. Esta capa de terminación está constituida a base de un óxido mixto, preferentemente, por óxido de zinc y estaño en el caso de que la capa de contacto inferior esté formada a base de óxido de zinc. Puede ser completamente amorfa o parcialmente cristalina. Generalmente, presenta una estructura no cristalina en todo su espesor.

De conformidad con un modo particularmente ventajoso de realización de la invención, la capa de alto índice de refracción contenida en el conjunto dieléctrico de capas situado por debajo de

la primera capa funcional metálica a base de plata está constituida a base de óxido de titanio. La capa de alto índice de refracción contenida en el conjunto dieléctrico de capas ubicado por encima de la última capa funcional a partir del sustrato está constituido a base de nitruro de silicio y circonio. El valor de la relación atómica Zr/Si del mencionado nitruro de silicio y circonio puede ser, de manera preferida, inferior o igual a 1.

La capa de terminación y la capa de contacto inferior son consideradas como incluidas en el conjunto dieléctrico de capas que se encuentra dispuesto bajo la capa funcional metálica a base de plata a la que dichas dos capas se vinculan.

En un primer modo de realización preferido de la invención, la superposición de capas incluye, partiendo del sustrato:

- Un primer conjunto dieléctrico de capas que contiene:
 - o Una capa de alto índice de refracción a base de óxido de titanio. El valor del índice de refracción de esta capa a 550 nm es superior a 2,40 y su espesor óptico se encuentra comprendido entre 10 nm y 50 nm, incluso entre 20 nm y 40 nm; preferentemente, entre 30 nm y 40 nm;
 - o Una capa de terminación a base de óxido de zinc y estaño, cuyo espesor óptico se encuentra comprendido entre 10 nm y 30 nm, preferentemente, entre 15 nm y 25 nm;
 - o Una capa de contacto inferior a base de óxido de zinc, cuyo espesor se encuentra comprendido entre 10 nm y 20 nm;
- Una primera capa funcional metálica a base de plata, cuyo espesor se encuentra comprendido entre 6 nm y 20 nm;
- Una primera capa de bloqueo a base de titanio cuyo espesor se encuentra comprendido entre 0,5 nm y 1,5 nm;
- Un segundo conjunto dieléctrico de capas que contiene:
 - o Una capa dieléctrica a base de óxido de zinc cuyo espesor óptico se encuentra comprendido entre 5 nm y 15 nm, preferentemente, entre 8 nm y 12nm;
 - o Una capa dieléctrica a base de nitruro de silicio, cuyo espesor óptico se encuentra comprendido entre 100 nm y 150nm, preferentemente, entre 100 nm y 130 nm;
 - o Una capa de terminación a base de óxido de zinc y estaño, cuyo espesor óptico se encuentra comprendido entre 10 nm y 30 nm, preferentemente, entre 15 nm y 25 nm;
 - o Una capa de contacto inferior a base de óxido de zinc, cuyo espesor óptico se encuentra comprendido entre 10 nm y 20 nm;
- Una segunda capa funcional metálica a base de plata, cuyo espesor se encuentra comprendido entre 6 nm y 20 nm;
- Una segunda capa de bloqueo a base de titanio cuyo espesor se encuentra comprendido entre 0,5 nm y 1,5 nm;
- Un tercer conjunto dieléctrico de capas que contiene:
 - o Una capa dieléctrica a base de óxido de zinc cuyo espesor óptico se encuentra comprendido entre 5 nm y 15 nm, preferentemente, entre 8 nm y 12nm;
 - o Una capa dieléctrica a base de nitruro de silicio, cuyo espesor óptico se encuentra comprendido entre 100 nm y 150nm, preferentemente, entre 100 nm y 130 nm;
 - o Una capa de terminación a base de óxido de zinc y estaño, cuyo espesor óptico se encuentra comprendido entre 10 nm y 30 nm, preferentemente, entre 15 nm y 25 nm;
 - o Una capa de contacto inferior a base de óxido de zinc, cuyo espesor óptico se encuentra comprendido entre 10 nm y 20 nm;
- Una tercera capa funcional metálica a base de plata, cuyo espesor se encuentra comprendido entre 6 nm y 20 nm;
- Una tercera capa de bloqueo metálica a base de titanio cuyo espesor se encuentra comprendido entre 0,5 nm y 1,5 nm;
- Un cuarto conjunto dieléctrico de capas que contiene:
 - o Una capa dieléctrica a base de óxido de zinc cuyo espesor óptico se encuentra comprendido entre 5 nm y 15 nm, preferentemente, entre 8 nm y 12nm;
 - o Una capa de alto índice de refracción a base de nitruro de silicio y circonio. El valor del índice de refracción de esta capa a 550 nm es superior a 2,15 y su espesor óptico se encuentra comprendido entre 10 nm y 50 nm, incluso entre 30 nm y 40 nm; preferentemente, entre 20 nm y 30 nm;
 - o Una capa dieléctrica a base de nitruro de silicio, cuyo espesor óptico se encuentra comprendido entre 100 nm y 150nm, preferentemente, entre 100 nm y 130 nm;
 - o Una capa protectora de terminación a base de óxido de zinc y estaño, cuyo espesor óptico se encuentra comprendido entre 5 nm y 20 nm, preferentemente, entre 9 nm y 12 nm;

Conforme a un segundo modo de realización preferido de la invención, la superposición de capas (partiendo del sustrato) está constituida por:

- Un primer conjunto dieléctrico de capas que contiene:
 - o Una capa de alto índice de refracción a base de óxido de titanio. El valor del índice de refracción de esta capa a 550 nm es superior a 2,40 y su espesor óptico se encuentra comprendido entre 10 nm y 50 nm, incluso entre 20 nm y 40 nm; preferentemente, entre 30 nm y 40 nm;
 - o Una capa de terminación a base de óxido de zinc y estaño, cuyo espesor óptico se encuentra comprendido entre 10 nm y 30 nm, preferentemente, entre 15 nm y 25 nm;
 - o Una capa de contacto inferior a base de óxido de zinc, cuyo espesor se encuentra comprendido entre 10 nm y 20 nm;
- Una primera capa funcional metálica a base de plata, cuyo espesor se encuentra comprendido entre 6 nm y 20 nm;
- Una primera capa de bloqueo metálica a base de titanio cuyo espesor se encuentra comprendido entre 0,5 nm y 1,5 nm;
- Un segundo conjunto dieléctrico de capas que contiene:
 - o Una capa dieléctrica a base de óxido de zinc cuyo espesor óptico se encuentra comprendido entre 5 nm y 15 nm, preferentemente, entre 8 nm y 12nm;
 - o Una capa dieléctrica a base de nitruro de silicio, cuyo espesor óptico se encuentra comprendido entre 100 nm y 150nm, preferentemente, entre 100 nm y 130 nm;
 - o Una capa de terminación a base de óxido de zinc y estaño, cuyo espesor óptico se encuentra comprendido entre 10 nm y 30 nm, preferentemente, entre 15 nm y 25 nm;
 - o Una capa de contacto inferior a base de óxido de zinc, cuyo espesor óptico se encuentra comprendido entre 10 nm y 20 nm;
- Una segunda capa funcional metálica a base de plata, cuyo espesor se encuentra comprendido entre 6 nm y 20 nm;
- Una segunda capa de bloqueo a base de titanio cuyo espesor se encuentra comprendido entre 0,5 nm y 1,5 nm;
- Un tercer conjunto dieléctrico de capas que contiene:
 - o Una capa dieléctrica a base de óxido de zinc cuyo espesor óptico se encuentra comprendido entre 5 nm y 15 nm, preferentemente, entre 8 nm y 12nm;
 - o Una capa dieléctrica a base de nitruro de silicio, cuyo espesor óptico se encuentra comprendido entre 100 nm y 150nm, preferentemente, entre 100 nm y 130 nm;
 - o Una capa de terminación a base de óxido de zinc y estaño, cuyo espesor óptico se encuentra comprendido entre 10 nm y 30 nm, preferentemente, entre 15 nm y 25 nm;
 - o Una capa de contacto inferior a base de óxido de zinc, cuyo espesor óptico se encuentra comprendido entre 10 nm y 20 nm;
- Una tercera capa funcional metálica a base de plata, cuyo espesor se encuentra comprendido entre 6 nm y 20 nm;
- Una tercera capa de bloqueo metálica a base de titanio cuyo espesor se encuentra comprendido entre 0,5 nm y 1,5 nm;
- Un cuarto conjunto dieléctrico de capas que contiene:
 - o Una capa dieléctrica a base de óxido de zinc cuyo espesor óptico se encuentra comprendido entre 5 nm y 15 nm, preferentemente, entre 8 nm y 12nm;
 - o una capa con alto índice de refracción a base de nitruro de silicio y zirconio. El valor del índice de refracción a 550 nm es superior a 2,15 y su espesor óptico está comprendido entre 10 nm y 50 nm, incluso entre 30 nm y 40 nm, preferentemente entre 20 nm y 30 nm;
 - o una capa dieléctrica a base de nitruro de silicio cuyo espesor óptico se encuentra entre 100 nm y 150 nm, preferentemente entre 100 nm y 130 nm;
 - o una capa protectora de terminación a base de óxido de zinc y estaño, cuyo espesor óptico se encuentra entre 5 nm y 20 nm, preferentemente entre 9 nm y 12 nm.

El sustrato transparente, conforme a la invención, puede ser un sustrato mineral u orgánico, rígido o flexible, plano o curvo. Este sustrato será preferentemente incoloro con el fin de minimizar la absorción de la luz y de este modo conservar una máxima transmisión luminosa. Algunos ejemplos de sustratos orgánicos, que pueden utilizarse de manera conveniente para la ejecución de la invención, son los materiales polímeros tales como polietilenos, poliésteres, poliacrilatos, policarbonatos, poliuretanos, poliamidas. Estos polímeros pueden ser fluorados.

Ejemplos de sustratos minerales, que pueden convenientemente aplicarse a la invención, son las láminas de vidrio mineral o vitrocerámico. El vidrio es preferentemente un vidrio de tipo silicosodocálcido, borosilicato, aluminosilicato o incluso aluminoborosilicato.

Conforme a un modo de realización del material de la invención, la superposición de capas se deposita sobre el sustrato transparente a través de los métodos clásicos de depósito conocidos por el profesional especializado. Preferentemente, la superposición de capas podrá ser depositada mediante el método de pulverización catódica asistida por un campo magnético (procedimiento magnetrón).

Conforme a un modo particular de realización de la invención, el sustrato transparente es una lámina de vidrio mineral. El material, conforme a la invención, puede ser entonces un elemento de un cristal monolítico, laminado o múltiple.

Un cristal monolítico solo comprende una lámina de vidrio. Cuando el material, conforme a la invención, se utiliza como cristal monolítico, la superposición de capas se deposita preferentemente en la cara de la lámina de vidrio orientada hacia el interior de la habitación del edificio, sobre las paredes donde el cristal se instaló. En tal configuración, puede ser conveniente proteger la superposición de capas contra las degradaciones físicas o químicas a través de un medio apropiado para tal fin.

Un cristal múltiple incluye al menos dos láminas de vidrio paralelas, separadas por una cámara de gas aislante. La mayoría de los cristales múltiples son de doble o triple vidrio, es decir que incluyen respectivamente dos o tres cristales. Cuando el material, conforme a la invención, se utiliza como elemento de un cristal múltiple, la superposición de capas se deposita preferentemente en la cara de la lámina de vidrio orientada hacia el interior y en contacto con el gas aislante. Esta disposición tiene como ventaja proteger la superposición de capas de las degradaciones químicas o físicas del ambiente externo.

Un cristal laminado incluye al menos dos láminas de vidrio paralelas, separadas por una lámina intercalar. Esta lámina intercalar es generalmente un material orgánico, como por ejemplo el butiral de polivinilo (PVB). Cuando el material, conforme a la invención, se utiliza como elemento de un cristal laminado, la superposición de capas se deposita preferentemente sobre cualquiera de las caras de la lámina de vidrio. Estas caras pueden estar o no en contacto con la lámina intercalar. El hecho de depositar la superposición de capas en la cara de la lámina de vidrio en contacto con la lámina intercalar servirá para protegerla de las degradaciones químicas o físicas del ambiente externo. No obstante, es necesario cuidar que los elementos constitutivos de la lámina intercalar no permitan interactuar con las capas de la superposición y provocar por lo tanto su degradación.

Un cristal que incluye un material, conforme a la invención, presenta un color neutro por reflexión externa dentro de la gama cromática azul o azul verdosa. El aspecto visual varía poco, cualquiera sea el ángulo de observación. Un observador no percibe ninguna falta de homogeneidad en la tonalidad. En el sistema $L^*a^*b^*$, el color del cristal se caracteriza preferentemente por transmisión, por reflexión interna y/o externa, mediante un valor del parámetro a^* comprendido entre -4 y 1, y un valor del parámetro b^* comprendido entre -7,5 y 0,5. En particular, el valor absoluto de la variación de los parámetros a^* y b^* en el espacio de color $L^*a^*b^*$, cuando el ángulo de observación varía entre 0° y 60° , es inferior o igual a 5.

Las características y ventajas del material, conforme a la invención, se ilustran en los ejemplos descriptos más adelante que se refieren a las figuras siguientes.

Con el objeto de ilustrar el efecto técnico propio de la presente invención, se realizaron seis ejemplos de materiales de acuerdo a la invención y un ejemplo comparativo de los materiales, que no poseen las características de los materiales conforme a la invención. Las superposiciones de capas figuran en el cuadro 1. Estas superposiciones se depositaron sobre una lámina de vidrio silicosodocálcido de un espesor de 6 mm. Las condiciones de depósito de capas son las utilizadas habitualmente por el profesional especializado para una pulverización catódica asistida por un campo magnético (procedimiento magnetrón) y están ampliamente documentadas, por ejemplo las solicitudes de patente WO2012/093238 y WO2017/006029.

Cada una de estas superposiciones de capas incluye:

- tres capas funcionales metálicas a base de plata, indicadas como CFM1, CFM2 y CFM3 respectivamente partiendo del sustrato;
- cuatro conjuntos dieléctricos de capas, indicadas como ED1, ED2, ED3 y ED4 respectivamente;
- tres capas de bloqueo, indicadas como B1, B2 y B3 respectivamente.

Los valores del cuadro corresponden a los espesores ópticos totales para los conjuntos dieléctricos, es decir a las sumas de los espesores ópticos de las capas que los constituyen, y a los espesores físicos, reales o geométricos para las capas funcionales metálicas a base de plata

y las capas de bloqueo. En el cuadro, la línea "CHI" indica el espesor óptico de la capa con alto índice de refracción que comprende cada conjunto dieléctrico de capas. La línea "CBI" indica el espesor óptico de la capa con bajo índice de refracción o la suma de los espesores ópticos de las capas con bajo índice de refracción que incluye cada conjunto dieléctrico de capas. El valor del índice de refracción de la capa o capas de bajo índice es inferior a 2,15. Los valores que figuran en negrita y subrayados indican que el valor del índice de refracción de la capa con alto índice de refracción es igual o superior a 2,40. Debajo del cuadro se indican los valores de los índices entre el espesor óptico de la capa de alto índice y el espesor óptico del conjunto dieléctrico de capas que la contiene. Estos valores se indican únicamente para los conjuntos dieléctricos de capas ED1 y ED4.

La naturaleza de las capas de bloqueo, con alto índice de refracción y de aquellas que componen los conjuntos dieléctricos de capas no figura en el cuadro 1. Las capas de contacto inferior pueden ser a base de óxidos elegidos entre los óxidos de zinc, óxidos de níquel, óxidos de magnesio, óxidos mixtos de zinc y estaño, óxidos mixtos de zinc y magnesio, óxidos mixtos de zinc y titanio. Las capas de bloqueo pueden ser a base de metales y aleaciones tal como Ti o NiCr. Las capas con alto índice de refracción pueden ser a base de compuestos elegidos entre TiO₂, MnO, WO₃, NiO, ZnTiO₄, Nb₂O₅, BaTiO₃, Bi₂O₃, SiZrN. Finalmente, además de las capas con alto índice de refracción, las capas comprendidas en los conjuntos dieléctricos de capas son generalmente los óxidos, oxinitruros o nitruros metálicos como, a título de ejemplo, SiO₂, TiO₂, SnO₂, ZnO, ZnAlO_x, Si₃N₄, AlN, Al₂O₃, ZrO₂, Nb₂O₅ y sus mezclas. Estos compuestos pueden presentar desvíos de la estequiometría esperada e incluir elementos potenciadores como en especial el aluminio.

Cuadro 1		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo Comparativo 1
ED4	CBI	33,3	33,3	33,3	33,3	33,7	33,3	33,3
	CHI	35,8	33,8	29,1	<u>29,2</u>	35,8	<u>29,2</u>	29,1
B3		2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
CFM3		16,3	17,3	17,7	17,7	18,5	17,7	17,6
ED3	CBI	-	118,6	173,3	173,3	174,9	173,3	171,4
	CHI	165,3	53,5	-	-	-	-	-
B2		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
CFM2		14,0	14,3	14,2	14,2	13,8	14,2	14,1
ED2	CBI	-	114,8	167,2	167,2	167,2	167,2	168,3
	CHI	162,8	52,0	-	-	-	-	-
B1		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
CFM1		8,7	9,3	9,2	9,2	8,1	9,2	9,5
ED1	CBI	62,4	62,4	62,4	62,4	62,4	62,4	21,8
	CHI	<u>24,5</u>	<u>27,9</u>	<u>24,7</u>	<u>24,7</u>	<u>32,3</u>	24,6	74,1
sustrato		lámina de vidrio silicosodocálcido						
R4 (Eohi4/Eo ED4)		0,52	0,50	0,47	0,47	0,52	0,47	0,47
R1 (Eohi4/Eo ED1)		0,28	0,31	0,28	0,28	0,34	0,28	0,77

En el cuadro 2 figuran los valores de varios parámetros que permiten evaluar los rendimientos ópticos y térmicos de los ejemplos de materiales del cuadro 1. Estos valores se tomaron sobre un doble vidrio que incluye los materiales de los ejemplos y que tienen la estructura 6/16/4 siguiente: vidrio silicosodocálcido de un espesor de 6 mm / cámara de gas de un espesor de 16 mm que contiene al menos un 90 % de argón / vidrio silicosodocálcido de un espesor de 4 mm. La superposición de capas se deposita sobre el vidrio de un espesor de 6 mm, en la cara interna en contacto con la cámara de gas que contiene el argón.

La transmisión luminosa en el espectro visible, T_L , el factor solar, g , y la selectividad, s , así como la reflexión interna, R_{int} , y la reflexión externa, R_{ext} , en el espectro visible son definidos, medidos y calculados de acuerdo con las normas EN 410 y EN 14501. El color se mide en el espacio de color $L^*a^*b^*$ CIE 1976 conforme a la norma ISO 11664 con un iluminante D65 y un campo visual de 2° para el observador de referencia.

5

Cuadro 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo Comparativo 1
TL	67,7	68	68,1	68,3	68,8	68,7	67,9
a*T	-3,7	-3	-3,7	-2,9	-2,8	-3,3	-3
b*T	3,8	0,7	-0,5	-0,5	0	0,1	0,1
Rext	10,2	11,3	10,7	12,6	12,2	12,2	12
a*Rext	-0,8	-1,1	-1	-2,5	-1,9	-1	-1,9
b*Rext	-4,5	-6,7	-4,7	-7,4	-7,3	-7,2	-4,8
Rint	12,7	14,3	11,2	15,5	14,7	14,9	15,2
a*Rint	-2,2	-3,3	1	-2,8	-2,4	-2	-1,6
b*Rint	-2,3	0	-2,6	-2	-1	-1	-1,5
a*60	-1	-2,2	-0,8	-1,5	-1,8	-1,9	-1,3
b*60	-3,9	-3,8	-3,6	-5	-3,2	-4,4	-2,7
g	35,2	35	35,1	35,06	35	35	35,1
s	1,92	1,94	1,94	1,95	1,97	1,96	1,93

En el cuadro 2:

- a^*T y b^*T constituyen los valores de los parámetros a^* y b^* medidos por transmisión en el espacio de color $L^*a^*b^*$ CIE 1976 con un iluminante D65, un campo visual de 2° para el observador y un ángulo de observación nulo en relación con la normal en la superficie del cristal;
- R_{ext} es el valor de la reflexión luminosa en el espectro visible, expresado en porcentaje, medido con un iluminante D65, un campo visual de 2° para el observador en la cara externa del vidrio silicosodocálcido con un espesor de 6 mm del citado doble vidrio;
- a^*R_{ext} y b^*R_{ext} constituyen los valores de los parámetros a^* y b^* medidos por reflexión en el espacio de color $L^*a^*b^*$ CIE 1976 con un iluminante D65 y un campo visual de 2° para el observador en la cara externa del citado vidrio silicosodocálcido con un espesor de 6 mm del citado doble vidrio, según un ángulo de observación nulo en relación con la normal en la superficie vidriada;
- R_{int} es el valor de la reflexión luminosa en el espectro visible, expresado en porcentaje, medido con un iluminante D65, un campo visual de 2° para el observador en la cara externa del vidrio silicosodocálcido con un espesor de 4 mm del citado doble vidrio;
- a^*R_{int} y b^*R_{int} constituyen los valores de los parámetros a^* y b^* medidos por reflexión en el espacio de color $L^*a^*b^*$ CIE 1976 con un iluminante D65 y un campo visual de 2° para el observador en la cara externa del citado vidrio silicosodocálcido con un espesor de 4 mm del citado doble vidrio, según un ángulo de observación nulo en relación con la normal en la superficie vidriada;
- a^*60 y b^*60 constituyen los valores de los parámetros a^* y b^* medidos por reflexión en el espacio de color $L^*a^*b^*$ CIE 1976 con un iluminante D65 y un campo visual de 2° para el observador en un vidrio simple según un ángulo de observación de 60° en relación con la normal de la superficie vidriada.

Los ejemplos 1 a 6 del cuadro 1 constituyen ejemplos de materiales conforme a la invención. En el ejemplo 1, cada conjunto dieléctrico de capas incluye una capa con alto índice de refracción. El valor del índice de refracción es superior a 2,15. Los conjuntos dieléctricos de capas ED2 y ED3 están constituidos únicamente por capas con alto índice de refracción. El valor del índice de refracción de la capa con alto índice de refracción, incluida en el conjunto dieléctrico

de capas ED1, es superior a 2,40. La transmisión luminosa obtenida es inferior al 68 %. Y el valor del parámetro b^*T es superior a 3, lo que corresponde a una coloración amarilla por transmisión. El ejemplo 2 es similar al ejemplo 1, excepto que los conjuntos dieléctricos de capas ED2 y ED4 incluyen también otras capas que no poseen un alto índice de refracción. Los espesores ópticos de cada una de las capas de estos dos conjuntos han sido adaptados de manera de que las sumas de los espesores ópticos de ambos conjuntos sean comparables a las del ejemplo 1. En este ejemplo la superposición de capas es más compleja pero los valores de los parámetros que evalúan los rendimientos ópticos y térmicos se mantienen comparables. El hecho de que los conjuntos dieléctricos de capas ED2 y ED3 incluyan una capa con alto índice no aporta ninguna ventaja suplementaria.

Los ejemplos 3 a 6 representan mejoras de los ejemplos 1 y 2. En estos ejemplos, los conjuntos dieléctricos de capas ED2 y ED3 no incluyen capas con alto índice de refracción. El valor del índice de refracción es superior a 2,15. En los ejemplos 3 y 5, únicamente el conjunto dieléctrico de capas ED1 incluye una capa con alto índice de refracción. El valor del índice de refracción es superior a 2,40. En el ejemplo 6, esa capa está incluida únicamente en el conjunto dieléctrico de capas ED4. En el ejemplo 4, los conjuntos dieléctricos de capas ED1 y ED4 incluyen cada uno una capa con alto índice de refracción. El valor del índice de refracción es superior a 2,40.

De ello claramente se desprende que, a partir de los valores del cuadro 2, los ejemplos 3 a 6 de materiales conforme a la invención permiten mejorar los rendimientos ópticos y térmicos en relación con los ejemplos 1 y 2. La transmisión luminosa en el espectro visible, T_L , es superior al 68 %, el factor solar, g , es inferior al 36 % y la selectividad, s , es de 1,9 o más. Los valores del parámetro a^* son inferiores a 1, e inferiores a 0 para los ejemplos 1, 2, 4, 5 y 6. Los valores del parámetro b^* son inferiores a 1. El valor absoluto de las variaciones de cada uno de estos dos parámetros, cuando el ángulo de observación varía entre 0° y 60° , es inferior a 5.

El ejemplo comparativo 1 es un ejemplo de materiales que no responde a la invención. Los conjuntos dieléctricos de capas ED1 y ED4 incluyen únicamente capas de alto índice de refracción cuyos valores son iguales o superiores a 2,15 e inferiores a 2,40. La relación R1 es superior a 0,55. La transmisión luminosa obtenida es inferior al 68 %.

Se indican en el cuadro 3 otros dos ejemplos de materiales que correspondan a modos convenientes de realización de la invención. Las superposiciones de capas se depositaron sobre una lámina de vidrio silicosodocálcico de un espesor de 6 mm. Las condiciones de depósito de capas son las utilizadas habitualmente por el profesional especializado mediante una pulverización catódica asistida por un campo magnético (procedimiento magnetrón) y están ampliamente documentadas, por ejemplo las solicitudes de patente WO2012/093238 y WO2017006029.

Cada una de estas superposiciones de capas incluye:

- tres capas funcionales metálicas a base de plata, indicadas como Ag1, Ag2 y Ag3 respectivamente partiendo del sustrato;
- cuatro conjuntos dieléctricos de capas, indicadas como D1, D2, D3 y D4 respectivamente;
- tres capas de bloqueo a base de titanio metálico, indicadas como B1, B2 y B3 respectivamente.

Los conjuntos dieléctricos de capas D1, D2 y D3 incluyen una capa de contacto inferior a base de óxido de zinc dispuesta por debajo y en contacto con las capas de plata Ag1, Ag2 y Ag3 respectivamente. Estos conjuntos incluyen igualmente una capa de terminación dispuesta por debajo y en contacto con las capas de contacto inferior a base de óxido de zinc.

El conjunto dieléctrico de capas D1 incluye una capa con alto índice de refracción a base de óxido de titanio. El valor del índice de refracción es superior a 2,40. El conjunto dieléctrico de capas D4 incluye una capa con alto índice de refracción a base de nitruro de zirconio y silicio. El valor del índice de refracción es superior a 2,15 e inferior a 2,40.

Los valores del cuadro 3 corresponden a los espesores ópticos para las capas incluidas en los conjuntos dieléctricos, así como a los espesores físicos, reales o geométricos para las capas funcionales metálicas a base de plata y las capas de bloqueo. Para el conjunto de los ejemplos, se indica la naturaleza de las capas funcionales metálicas, las capas de bloqueo y las capas incluidas en los conjuntos dieléctricos de capas. Para cada uno de los dos ejemplos, los valores de las relaciones R1 y R4 oscilan entre 0,25 y 0,55.

Los valores de los parámetros que permiten evaluar los rendimientos ópticos y térmicos de los ejemplos de materiales del cuadro 3 figuran en el cuadro 4. Estos valores se tomaron sobre un doble vidrio que incluye los materiales de los ejemplos y que tienen la estructura 6/16/4 siguiente: vidrio silicosodocálcico de un espesor de 6 mm / cámara de gas de un espesor de 16 mm que

contiene al menos un 90 % de argón / vidrio silicosodocálcido de un espesor de 4 mm. La superposición de capas se deposita sobre el vidrio de un espesor de 6 mm, en la cara interna en contacto con la cámara de gas que contiene el argón. Las definiciones de los parámetros y métodos utilizados para su medición son idénticas a las descriptas para el cuadro 2.

Los dos ejemplos del cuadro 3 permiten alcanzar los rendimientos ópticos y térmicos deseados. La transmisión luminosa, T_L , es superior al 68 %, el factor solar, g , es inferior al 36 % y la selectividad, s , es de 1,9 o más. Los valores del parámetro a^* son inferiores a 4 y los valores del parámetro b^* son inferiores a 1. Los valores absolutos de las variaciones de cada uno de estos dos parámetros, cuando el ángulo de observación varía entre 0° y 60° , son inferiores a 5.

Cuadro 3

		Ejemplo 7	Ejemplo 8
D4	SnZnO	11,9	9,7
	SiN	24,1	23,7
	SiZrN	23,3	20,4
	ZnO	9,5	11,1
B3	Ti	1,3	0,9
Ag3	Ag	17,0	16,5
D3	ZnO	17,2	17,4
	SnZnO	20,8	20,2
	SiN	116,7	103,2
	ZnO	12,7	11,9
B2	Ti	0,7	0,7
Ag2	Ag	12,9	12,6
D2	ZnO	13,9	13,9
	SnZnO	16,1	18,3
	SiN	131,5	129,2
	ZnO	9,9	8,9
B1	Ti	0,9	0,9
Ag1	Ag	8,6	7,8
D1	ZnO	17,0	16,8
	SnZnO	18,1	19,0
	TiOx	38,5	37,7
sustrato	lámina de vidrio silicosodocálcido 6 mm		
R4 (Eohi4/EoED4)		0,41	0,37
R1 (Eohi4/EoED1)		0,52	0,51

Cuadro 4

	Ejemplo 7	Ejemplo 8
TL	69,3	69,3
a*T	-4,4	-4,1
b*T	3,1	2,1

Rext	11,2	11,7
a*Rext	-2,2	-2,7
b*Rext	-6,7	-6,2
Rint	12,8	13,9
a*Rint	-2,7	-3
b*Rint	-2,1	-1,5
a*60	-4,7	-2,6
b*60	-1,6	-2,9
g	34,5	34,8
s	2,01	1,99
