

## DESCRIPCIÓN

### **TÍTULO: UNIDAD DE ACRISTALAMIENTO DE CONTROL SOLAR QUE COMPRENDE UNA CAPA DE NITRURO DE TITANIO**

5

[1] La invención se refiere a las llamadas unidades de acristalamiento de control solar que están provistas de apilamientos de las denominadas capas delgadas funcionales, es decir, que actúan sobre la radiación solar y/o térmica sustancialmente por reflexión y/o absorción de radiación infrarroja cercana (solar) o lejana (térmica). La invención se dirige específicamente a la aplicación principalmente en la industria de la construcción, como una unidad de acristalamiento de control solar. Sin apartarse del alcance de la invención, la presente unidad de acristalamiento también se puede utilizar en unidades de acristalamiento de vehículos, tales como ventanillas laterales, techos de automóviles y ventanas traseras.

[2] Por "acristalamiento" se entiende, en el contexto de la presente invención, cualquier producto de vidrio compuesto por uno o más sustratos de vidrio, en particular unidades de acristalamientos simples, dobles, triples, etc.

[3] Por capa "funcional" o "activa" se entiende, en el contexto de la presente solicitud, las capas del apilamiento que le confieren la mayor parte de sus propiedades de aislamiento térmico. Muy a menudo, los apilamientos de capas delgadas utilizadas en la unidad de acristalamiento le otorgan propiedades de aislamiento significativamente mejoradas, mayormente por las propiedades intrínsecas de dichas capas activas. Dichas capas actúan sobre el flujo de radiación infrarroja térmica que atraviesa dichas unidades de acristalamiento, a diferencia de las otras capas, que generalmente están hechas de material dieléctrico y suelen tener principalmente la función de protección química o mecánica de dichas capas funcionales. Por "material dieléctrico" se entiende un material cuya forma sólida, libre de impurezas o

dopantes, presenta una alta resistividad, en particular una resistividad superior a  $10^{10}$  ohm.metros ( $\Omega.m$ ) a temperatura ambiente (300K).

5 [4] Dichas unidades de acristalamiento provistas de apilamientos de capas delgadas actúan sobre la radiación IR incidente ya sea sustancialmente por absorción de dicha radiación por parte de la(s) capa(s) funcional(es) o sustancialmente por reflexión por estas capas.

10 [5] Se las conoce como unidades de acristalamiento de control solar. Se venden y utilizan principalmente:

- ya sea principalmente para proporcionar protección a una vivienda o compartimento de pasajeros (vehículo) de la radiación solar y evitar un calentamiento excesivo, dichas unidades de acristalamiento se conocen en  
15 el arte previo como unidades de acristalamiento antisolar;

- o principalmente para aislar térmicamente una vivienda y evitar la pérdida de calor, entonces estos acristalamientos se conocen como unidades de acristalamiento aislantes.

20 [6] Por tanto, la expresión "antisolar" significa, en el contexto de la presente invención, la capacidad de una unidad de acristalamiento para limitar el flujo de energía y, en particular, la radiación solar infrarroja (SIR) que lo atraviesa desde el exterior hacia el interior de la vivienda o del compartimento de pasajeros.

25

[7] La expresión "aislante térmico" significa una unidad de acristalamiento que tiene al menos una capa funcional que disminuye la pérdida de energía a través de la unidad, teniendo dicha capa propiedades reflectantes que le permiten reflejar la radiación IR térmica de entre 5 y 50 micrómetros. Las  
30 capas funcionales utilizadas en esta función tienen un alto coeficiente de reflexión IR y se denominan de baja emisividad (o baja-e/ low-e).

[8] En ciertos países, las normas exigen que las unidades de acristalamiento tengan tanto propiedades anti-solares y que sean aislantes térmicos para las unidades de acristalamiento en edificios.

- 5 [9] La expresión "baja emisividad" significa una unidad de acristalamiento que tiene al menos una capa funcional que le confiere una emisividad normal  $\varepsilon_n$  (o emisividad total a incidencia normal) inferior al 50%, preferentemente inferior al 45% o incluso inferior superior al 40%, siendo la emisividad definida por la ecuación:

10

$$\varepsilon_n = 1 - R_n,$$

donde  $R_n$  es el factor de reflexión normal (según el Anexo A de la norma internacional ISO 10292 (1994)) de la unidad de acristalamiento.

15

[10] El concepto de unidades de acristalamiento de baja emisividad se describe en el artículo de referencia de Techniques De l'Ingénieur: "Vitrages à aislamiento thermique renforcée", C3635 (1999).

- 20 [11] En general, todas las características energéticas presentadas en la presente descripción se obtienen de acuerdo con los principios y métodos descritos en la norma internacional ISO 10292 (1994) que se ocupa de la determinación de las características de aislamiento energético de las unidades de acristalamiento utilizadas en vidrio para la industria de la
- 25 construcción.

- [12] Estos recubrimientos se depositan convencionalmente mediante técnicas de deposición del tipo CVD para los casos más sencillos o cada vez mas frecuentemente en la actualidad mediante técnicas de deposición por
- 30 pulverización al vacío, que a menudo se conocen como pulverización catódica con magnetron en el campo, en particular cuando el recubrimiento está formado por un apilamiento complejo de capas sucesivas cuyos

espesores no superan unos pocos nanómetros o unas pocas decenas de nanómetros.

[13] Muy a menudo, los apilamientos de capas delgadas tienen propiedades de control solar principalmente debido a las propiedades intrínsecas de una o más capas activas, que se denominan capas funcionales en la presente descripción. Por capa "activa" o "funcional" se entiende así una capa que actúa de forma significativa sobre el flujo de radiación solar que atraviesa dicha unidad de acristalamiento. Dicha capa activa, de manera conocida, puede funcionar principalmente en un modo de reflexión de la radiación infrarroja incidente o principalmente en un modo de absorción de dicha radiación infrarroja. Muy a menudo, estas capas antisolares funcionan en parte por reflexión y en parte por absorción, como ya se explicó anteriormente.

15

[14] En particular, los apilamientos más eficientes actualmente en el mercado incorporan al menos una capa funcional de metal hecha de plata, que funciona sustancialmente al reflejar una porción significativa de la radiación IR (infrarroja) incidente. La emisividad normal de las mismas no supera un pequeño porcentaje. Estos apilamientos se utilizan principalmente como unidades de acristalamiento de baja emisividad (o low-e) para el aislamiento térmico de edificios. Estas capas son, sin embargo, sensibles a la humedad y, por tanto, se utilizan exclusivamente en unidades de doble acristalamiento, en la cara 2 o 3 del mismo, para protegerse de la humedad. Los apilamientos según la invención no contienen tales capas de plata, ni siquiera de oro o de platino, o lo hacen sólo en cantidades muy insignificantes, en particular como impurezas inevitables.

[15] También se han mencionado en el campo otras capas metálicas con función antisolar, que comprenden capas funcionales del tipo Nb, Ta o W o nitruros de estos metales, como se describe por ejemplo en el documento WO01/21540. En dichas capas, la radiación solar es absorbida

principalmente de forma no selectiva por la(s) capa(s) funcional(es), es decir, radiación IR (es decir, con una longitud de onda entre aproximadamente 780 nm y 2500 nm) y radiación visible (con una longitud de onda entre aproximadamente 380 y 780 nm) se absorben/reflejan sin distinción. En dichas unidades de acristalamiento, los valores de la emisividad normal  $\epsilon_n$  son generalmente más altos. Solo se pueden lograr valores de emisividad más bajos cuando la capa funcional es relativamente gruesa, en particular al menos 20 nm para el niobio metálico. Debido a la absorción no selectiva de esta capa, los coeficientes de transmisión de luz de dichas unidades de acristalamiento son necesariamente muy bajos, generalmente por debajo del 30%. En definitiva, a la vista de tales características, no parece posible obtener de tales apilamientos de unidades de acristalamiento de control solar que combinen emisividades normales relativamente bajas, típicamente por debajo del 50 %, y en particular del orden del 40 % o incluso del 35 %, manteniendo al mismo tiempo una transmisión de luz suficientemente alta, es decir, normalmente por encima del 30%.

[16] Las características de luz y en particular las características de transmisión de luz se miden según la presente invención según los principios descritos en NF EN410 (2011).

[17] En otras publicaciones se ha propuesto utilizar como capa funcional un material a base de nitruro de titanio (TiN), que además tiene propiedades de baja emisividad y es menos propenso a la corrosión que las capas a base de plata. Los ejemplos particulares incluyen DE102014114330, DE102013112990 o JPH05124839. El objeto de la presente invención se refiere a unidades de acristalamiento de control solar que incorporan apilamientos que comprenden tales capas y pretende más particularmente mejorar las propiedades de las mismas, en concreto las propiedades combinadas de alta transmisión luminosa y baja emisividad de tales unidades de acristalamiento.

[18] El objetivo de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar unidades de acristalamiento que comprenden un apilamiento de capas que les otorgan propiedades de control solar como se describió anteriormente, mientras que tienen una transmisión de luz  $T_L$  típicamente superior al 30%, preferiblemente superior o igual al 40%, o incluso superior o igual al 50%, y una baja emisividad normal  $\epsilon_n$ , es decir inferior al 50%, o inferior al 45% o incluso inferior al 40%, siendo dicho apilamiento duradero en el tiempo, en particular cuando se coloca directamente sobre una cara de la unidad de acristalamiento expuesta al interior o incluso al exterior del edificio o del compartimento de pasajeros, sin precauciones particulares.

[19] Dentro del significado de la presente invención, el objetivo es por lo tanto tener unidades de acristalamiento que tengan la mayor relación  $T_L/\epsilon_n$ , es decir, cuya selectividad se mejore; una unidad de acristalamiento en el sentido de la presente invención permite así que pase una porción significativa de luz en el rango visible mientras refleja una porción significativa de la radiación IR cercana después de un tratamiento térmico tal como templado, curvado, recocido, etc.

[20] Así, la presente invención permite obtener acristalamientos anti-solares que pueden soportar un tratamiento térmico tal como templado, curvado o más generalmente un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 500°C, permitiendo dicho tratamiento en particular mejorar las propiedades ópticas y energéticas de dichas unidades, y en particular la selectividad de las mismas.

[21] Una unidad de acristalamiento según la invención también permite seleccionar la radiación que pasa a su través favoreciendo la transmisión de ondas luminosas, es decir con una longitud de onda comprendida entre aproximadamente 380 y 780 nm, y limitando el paso de la radiación infrarroja, con una longitud de onda de más de 780 nm.

[22] La invención permite mantener una fuerte iluminación de la habitación o del compartimento de pasajeros protegido por la unidad de acristalamiento, minimizando al mismo tiempo la cantidad de calor que penetra en él.

5

[23] Según otro aspecto, la unidad de acristalamiento según la presente invención también tiene propiedades de aislamiento térmico en virtud de las propiedades de baja emisividad de la capa utilizada, lo que permite limitar los intercambios de calor entre el interior y el exterior del edificio.

10

[24] Según otra ventaja de la presente invención, las unidades de acristalamiento provistas con los apilamientos según la invención son simples de fabricar en comparación con otras unidades de acristalamiento conocidas que tienen propiedades anti-solares, en particular los que comprenden un apilamiento a base de plata.

15

[25] Además, son resistentes a la humedad, al rayado y al ataque de los ácidos. En particular, los acristalamientos según la invención presentan una longevidad mejorada, en el sentido de que sus propiedades iniciales de aislamiento térmico o solar varían muy poco bajo los ataques químicos a los que están sometidos durante su uso previsto.

20

[26] Por lo tanto, pueden utilizarse ventajosamente como una sola unidad de acristalamiento (un solo sustrato de vidrio), el apilamiento orientado preferentemente hacia la cara interior del edificio o el compartimento de pasajeros a proteger.

25

[27] Más particularmente, la presente invención se refiere a un artículo de vidrio que tiene propiedades anti-solares que comprende al menos un sustrato de vidrio provisto de un apilamiento de capas, en el que el apilamiento comprende y consiste preferiblemente en, sucesivamente desde la superficie de dicho sustrato:

30

[28]

- un primer módulo  $M_1$  constituido por una capa a base de un material dieléctrico de espesor  $e_1$  o por un conjunto de capas a base de materiales dieléctricos con un espesor acumulativo  $e_1$  comprendido entre 1 y 100 nm,
- una capa  $TN_1$  que comprende nitruro de titanio, preferiblemente a base de nitruro de titanio, o incluso constituida sustancialmente por nitruro de titanio, con un espesor de entre 2 nanómetros y 80 nanómetros, preferiblemente entre 4 y 70 nanómetros, más preferiblemente entre 10 y 50 nm,
- un segundo módulo  $M_2$  constituido por una capa a base de un material dieléctrico de espesor  $e_2$  o por un conjunto de capas a base de materiales dieléctricos con un espesor acumulativo  $e_2$  comprendido entre 1 y 100 nm,
- opcionalmente una capa protectora que comprende o preferiblemente a base de un óxido de titanio, un óxido de zirconio o un óxido de titanio-zirconio,

[29] De acuerdo con la invención, el apilamiento también comprende una capa intermedia que comprende, y que preferiblemente consiste sustancialmente en, o simplemente consiste en, al menos un elemento seleccionado entre silicio, aluminio, titanio o una mezcla de al menos dos de estos elementos, dicha capa intermedia depositándose entre dicha capa  $TN_1$  y dicho primer módulo  $M_1$  y/o entre dicha capa  $TN_1$  y dicho segundo módulo  $M_2$ , teniendo dicha(s) capa(s) intermedia(s) un espesor de entre 0,2 nm y 6 nm, preferentemente entre 0,5 nm y 5 nm, y más preferentemente entre 1 y 4 nm.

[30] De acuerdo con las realizaciones preferidas de la presente invención, que por supuesto pueden combinarse entre sí según convenga:

- Dicho elemento depositado para constituir la(s) capa(s) intermedia(s) es sustancialmente aluminio. Según esta realización, una capa constituida sustancialmente o simplemente por aluminio se deposita, entonces entre

dicha una capa  $TN_1$ , y dicho primer módulo  $M_1$  y/o dicho segundo módulo  $M_2$  para formar dicha capa intermedia (en particular por pulverización asistida por magnetrón de un objetivo de aluminio en una atmósfera de un gas neutro tal como argón).

- 5 - Dicho elemento depositado para constituir la(s) capa(s) intermedia(s) es sustancialmente silicio. Según esta realización, una capa que consiste sustancialmente o simplemente en silicio se deposita, entonces entre dicha capa  $TN_1$  y dicho primer módulo  $M_1$  y/o dicho segundo módulo  $M_2$  para formar dicha capa intermedia (en particular mediante pulverización asistida por magnetrón de un objetivo de silicio en una atmósfera de un gas neutro como el argón).

- 10 - Dicho elemento depositado para constituir la(s) capa(s) intermedia(s) es sustancialmente titanio. Según esta realización, una capa que consiste sustancialmente o simplemente en titanio se deposita, entonces, entre dicha capa  $TN_1$  y dicho primer módulo  $M_1$  y/o dicho segundo módulo  $M_2$  para formar dicha capa intermedia (en particular mediante pulverización asistida por magnetrón de un objetivo de titanio en una atmósfera de un gas neutro como el argón). Preferiblemente, el titanio se deposita al menos entre dicha capa  $TN_1$  y dicho segundo módulo  $M_2$  para formar dicha capa intermedia.
- 15 Según otra realización, se deposita una capa de titanio entre dicha capa  $TN_1$  y dicho primer módulo  $M_1$  y se deposita una capa de titanio entre dicha capa  $TN_1$  y dicho segundo módulo  $M_2$  para formar dos capas intermedias a cada lado de la capa  $TN_1$ .

- 20 - Dicho elemento depositado para constituir la(s) capa(s) intermedia(s) es sustancialmente una mezcla de aluminio y silicio. Según esta realización, una capa constituida sustancialmente o simplemente por aluminio y silicio se deposita, entonces entre dicha capa  $TN_1$  y dicho primer módulo  $M_1$  y/o dicho segundo módulo  $M_2$  para formar dicha capa intermedia (en particular mediante magpulverización asistida por magnetrón de un objetivo de silicio en una atmósfera de un gas neutro como el argón). Según esta realización, la relación másica Si/Al puede variar entre 99/1 y 1/99. En particular, puede estar entre 97/35 y 75/25, en particular entre 95/5 y 80/20.
- 25
- 30

- Los elementos depositados para constituir la(s) capa(s) intermedia(s) son silicio y titanio. Según esta realización, una mezcla constituida sustancialmente por silicio y titanio se deposita entonces, entre dicha capa  $TN_1$  y dicho primer módulo  $M_1$  y/o dicho segundo módulo  $M_2$  para formar dicha capa intermedia (en particular mediante pulverización asistida por magnetrón de un objetivo compuesto por una mezcla de silicio y titanio en una atmósfera de un gas neutro como el argón). Según esta realización, la relación másica Si/Ti puede variar entre 99/1 y 1/99. En particular, puede estar entre 97/35 y 75/25, en particular entre 95/5 y 80/20.
- 5
- 10 - Los elementos depositados para constituir la(s) capa(s) intermedia(s) son aluminio y titanio. Según esta realización, una mezcla constituida sustancialmente por aluminio y titanio se deposita, entonces entre dicha capa  $TN_1$  y dicho primer módulo  $M_1$  y/o dicho segundo módulo  $M_2$  para formar dicha capa intermedia (en particular mediante pulverización asistida por magnetrón de un objetivo compuesto por una mezcla de aluminio y titanio en una atmósfera de un gas neutro como el argón). Según esta realización, la relación másica Al/Ti puede variar entre 99/1 y 1/99. En particular, puede estar entre 97/35 y 75/25, en particular entre 95/5 y 80/20.
- 15
- Las capas a base de materiales dieléctricos que constituyen el conjunto de capas de espesor acumulado  $e_1$  se depositan sucesivamente y de manera que estén en contacto entre sí.
- 20
- Las capas a base de materiales dieléctricos que constituyen el conjunto de capas de espesor acumulado  $e_2$  se depositan sucesivamente y de forma que estén en contacto entre sí.
- 25
- La capa  $TN_1$  y la(s) capa(s) intermedia(s) está(n) en contacto entre sí.
- El módulo  $M_1$ , la capa  $TN_1$ , el módulo  $M_2$  y la capa o capas intermedias se depositan sucesivamente y en contacto entre sí.
- Los módulos  $M_1$ ,  $M_2$  comprenden y preferentemente se basan en materiales seleccionados entre nitruro de silicio, nitruro de aluminio, nitruro de aluminio-silicio, óxido de estaño, óxido mixto de zinc y estaño, óxido de silicio, óxido de titanio, oxinitruro de silicio, oxinitruro de aluminio o oxinitruro de aluminio-silicio. Más preferentemente, el módulo o módulos  $M_1$ ,  $M_2$  se
- 30

basan en materiales seleccionados de nitruro de silicio, nitruro de aluminio-silicio, oxinitruro de silicio u oxinitruro de aluminio-silicio.

- El primer módulo  $M_1$  comprende y consiste preferiblemente en una capa que comprende nitruro de silicio o nitruro de silicio-aluminio, comprendiendo  
5 dicha capa nitruro de silicio o nitruro de silicio-aluminio preferiblemente todavía en contacto con dicha capa intermedia.

- El segundo módulo  $M_2$  comprende y consiste preferiblemente en una capa que comprende nitruro de silicio o nitruro de silicio-aluminio, comprendiendo  
10 dicha capa nitruro de silicio o nitruro de silicio-aluminio preferiblemente todavía en contacto con dicha capa intermedia.

- Al menos uno de los módulos  $M_1$  o  $M_2$  comprende o consiste en una capa que comprende y consiste preferentemente en oxinitruro de silicio y/u oxinitruro de aluminio, comprendiendo dicha capa oxinitruro de silicio y/u oxinitruro de aluminio preferentemente en contacto con dicha capa  
15 intermedia.

- El índice de refracción a 550 nm de dicho oxinitruro de silicio y/o oxinitruro de aluminio está comprendido entre 1,60 y 1,99, preferentemente entre 1,70 y 1,95. Dicho índice puede ajustarse en particular según la relación N/O en dicho material.

- El apilamiento comprende y consta preferentemente de la siguiente secuencia de capas, partiendo de la superficie del sustrato: una capa a base de nitruro de silicio o a base de oxinitruro de silicio (comprendiendo opcionalmente además aluminio), comprendiendo dicha capa intermedia al menos un elemento seleccionado entre aluminio y silicio, titanio, o una  
20 mezcla de al menos dos de estos elementos, dicha capa  $TN_1$ , opcionalmente una segunda capa intermedia que comprende al menos un elemento seleccionado entre silicio, aluminio, titanio, o una mezcla de al menos dos de estos elementos, capa a base de nitruro de silicio o una capa a base de oxinitruro de silicio (que opcionalmente comprende además aluminio), y  
25 opcionalmente una capa protectora seleccionada en particular entre los óxidos de titanio, circonio o una mezcla de titanio y circonio.  
30

- El apilamiento comprende y consta preferentemente de la siguiente secuencia de capas, partiendo de la superficie del sustrato: una capa a base de nitruro de silicio o a base de oxinitruro de silicio (opcionalmente comprende además aluminio), opcionalmente otra capa intermedia que
- 5 comprende al menos un elemento seleccionado entre silicio aluminio, titanio, o una mezcla de al menos dos de estos elementos, dicha capa  $TN_1$ , comprendiendo dicha capa intermedia al menos un elemento seleccionado entre silicio, aluminio, titanio, o una mezcla de al menos dos de estos
- 10 elementos, una capa a base de sobre nitruro de silicio o una capa a base de oxinitruro de silicio (que opcionalmente comprende además aluminio), y opcionalmente una capa protectora seleccionada en particular entre los óxidos de titanio, circonio o una mezcla de titanio y circonio.
- Dicho apilamiento comprende, partiendo de la superficie del sustrato, las siguientes capas en sucesión, estando cada capa sucesivamente en
- 15 contacto con la siguiente:

$SiN_x$  o  $SiON$ / Al, Si o Ti o  $SiAl$  /  $TiN_x$ / opcionalmente Al, Si, Ti o  $SiAl$  /  $SiN_x$  o  $SiON$ ,

o

- 20  $SiN_x$  o  $SiON$ / opcionalmente Al, Si o Ti o  $SiAl$  /  $TiN_x$ / opcionalmente Al, Si, Ti o  $SiAl$  /  $SiN_x$  o  $SiON$ ,
- en el cual

- $SiN_x$  es una capa que comprende o se basa en nitruro de silicio,
- $SiON$  es una capa que comprende o se basa en oxinitruro de silicio,
- 25 - Al, Si o  $AlSi$  es una capa obtenida respectivamente por deposición de aluminio, silicio o una mezcla de aluminio y silicio,
- $TiN_x$  es la capa  $TN_1$  que comprende o se basa en nitruro de titanio.
- El apilamiento comprende una pluralidad de capas que comprenden nitruro de titanio  $TN_1$ ,  $TN_2$  ..., en particular dos capas ( $TN_1$  y  $TN_2$ ) que comprenden
- 30 nitruro de titanio, estando cada capa que comprende nitruro de titanio separada de la siguiente en el apilamiento por una capa a base de un material dieléctrico o por un conjunto de capas a base de materiales

dieléctricos y opcionalmente por una capa intermedia que comprende al menos un elemento seleccionado entre silicio, aluminio, titanio y mezclas de los mismos.

5 - El apilamiento no contiene ninguna capa a base de plata, platino, oro o cobre.

- El sustrato de vidrio está hecho de vidrio transparente. Sin salirse del alcance de la invención, también es posible depositar el apilamiento sobre un sustrato de vidrio tintado o coloreado en su cuerpo. Se entiende que la expresión "coloreado en su cuerpo" significa que el sustrato comprende  
10 elementos en su composición de vidrio que están destinados a darle una coloración (es decir, diferente de la del llamado vidrio "transparente"), en particular elementos como el cobalto, hierro, selenio o cromo, que también pueden estar destinados a reducir su transmisión de luz.

- El sustrato de vidrio provisto de dicho apilamiento ha sufrido un tratamiento  
15 térmico posterior a la deposición de dicho apilamiento, y en particular ha sido templado, recocido o curvado.

- El espesor  $e_1$  del primer módulo  $M_1$  está comprendido entre 1 nm y 100 nanómetros, inclusive, y en particular entre 10 y 70 nm, inclusive.

- El espesor  $e_2$  del segundo módulo  $M_2$  está comprendido entre 5 nm y 100  
20 nanómetros, inclusive, y en particular entre 20 y 70 nm, inclusive.

- El artículo de vidrio comprende dos sustratos de vidrio unidos por una película termoplástica, en particular constituida por polivinilbutiral PVB, estando provisto al menos uno de dichos sustratos de dicho apilamiento de capas, estando dispuesto dicho apilamiento preferentemente sobre una cara  
25 de un sustrato orientada hacia el interior de dicho acristalamiento, o en contacto con la película termoplástica.

[31] Preferiblemente, las capas funcionales según la invención se basan en nitruro de titanio o preferiblemente consisten sustancialmente en nitruro  
30 de titanio.

[32] Una capa a base de nitruro de titanio (o de otro material) comprende por ejemplo al menos un 50 % en peso de nitruro de titanio (o de dicho otro material), o más del 60 % en peso de nitruro de titanio (o de dicho otro material), o incluso más más del 80% en peso (o dicho otro material), o  
5 incluso más del 90% en peso de nitruro de titanio (o dicho otro material).

[33] El nitruro de titanio de acuerdo con la invención no es necesariamente estequiométrico (proporción atómica Ti/N de 1) pero puede ser sobre o sub-estequiométrico. Según una realización ventajosa, la relación N/Ti está  
10 comprendida entre 1 y 1,2. Además, el nitruro de titanio según la invención puede comprender una cantidad mínima de oxígeno, por ejemplo entre 1 y 10% en moles de oxígeno, en particular entre 1 y 5% en moles de oxígeno.

[34] Según una forma de realización particularmente preferida, las capas  
15 de nitruro de titanio según la invención tienen la fórmula general  $TiN_xO_y$ , en la que  $1,00 < x < 1,20$  y en la que  $0,01 < y < 0,10$ .

[35] Sin embargo, los materiales dieléctricos, una vez depositados en capas delgadas, pueden comprender elementos adicionales que aumentan  
20 significativamente su conductividad eléctrica y son útiles, por ejemplo, para mejorar la eficiencia de pulverización catódica del material precursor que constituye el objetivo del magnetrón. Las capas dieléctricas de los módulos  $M_1$ ,  $M_2$  según la invención pueden ser capas a base de un material seleccionado entre nitruro de silicio, nitruro de aluminio, óxido de estaño,  
25 óxido mixto de zinc o de estaño, óxido de silicio, óxido de titanio y oxinitruro de silicio, y los módulos  $M_1$  y  $M_2$  constan preferentemente de una sola capa y esta capa es a base de nitruro de silicio. Un material a base de nitruro de silicio, óxido de estaño, óxido mixto de zinc y estaño, óxido de silicio, óxido de titanio u oxinitruro de silicio es, por ejemplo, un material que consiste  
30 predominantemente y preferiblemente sustancialmente en dicho compuesto, pero que también puede contener otros elementos minoritarios, en particular como sustituto de los cationes, por ejemplo para promover su deposición en

forma de capas delgadas por las técnicas convencionales de pulverización catódica con magnetrón como se ha descrito anteriormente. A modo de ejemplo, las capas según la presente invención de nitruro de silicio u oxinitruro de silicio, o de óxido de silicio, en particular las depositadas por magnetrón, comprenden habitualmente elementos del tipo Al, Zr, B, etc. en proporciones de, por ejemplo, hasta 10 at.% o incluso a veces hasta 20 at.%, basado en el contenido de silicio de la capa. Asimismo, las capas de óxido de titanio pueden comprender otros cationes metálicos minoritarios como el zirconio en sustitución del titanio, sin salirse del alcance de la presente invención.

[36] La unidad de acristalamiento según la invención puede ser una unidad de acristalamiento simple en el que el apilamiento de capas delgadas se dispone preferentemente sobre la cara 2 de la unidad de acristalamiento simple al numerar las caras del sustrato desde el exterior hacia el interior del edificio o compartimento de pasajeros. provisto con dicha unidad.

[37] Las capas intermedias según la invención depositadas a partir de objetivos metálicos constituidos por Ti, Si, Al o una mezcla de al menos dos de estos elementos pueden comprender nitrógeno u oxígeno, incluso antes de cualquier tratamiento térmico.

[38] Así, los análisis SIMS (espectrometría de masas de iones secundarios) han demostrado que dichas capas comprenden una cantidad menor de tales heteroátomos, incluso en ausencia de nitrógeno o gas oxidante durante su depósito por pulverización (en particular, en una atmósfera de argón al 100%), sin que se pueda determinar la cantidad exacta del mismo en la capa en cuestión por las técnicas actualmente disponibles. Lo mismo se aplica a los artículos de vidrio según la invención.

[39] De acuerdo con otra realización, la unidad de acristalamiento según la invención puede ser una unidad de acristalamiento laminado, que

comprende dos sustratos de vidrio unidos por una película termoplástica, en particular una película de polivinilbutiral o PVB, estando dicha unidad de acristalamiento provista de un apilamiento de capas como se describe arriba. El apilamiento se deposita preferentemente sobre la cara del sustrato que  
5 mira hacia el interior de la estructura laminada, en particular sobre la cara 2 de la unidad de acristalamiento, y aún más preferentemente se encuentra en contacto con la película termoplástica. Alternativamente, se puede depositar sobre la cara interior de la unidad de acristalamiento laminado, es decir, sobre la cara 4 de la unidad de acristalamiento, estando convencionalmente  
10 numeradas las caras del 1 al 4 desde el exterior hacia el interior de la unidad de acristalamiento.

[40] Los sustratos descritos anteriormente pueden, por supuesto, templarse térmicamente y/o curvarse después de la deposición del  
15 apilamiento según la invención.

[41] Un método para producir un artículo según la invención comprende, por ejemplo, al menos los siguientes pasos:

- 20 - se introduce un sustrato de vidrio en un dispositivo de pulverización catódica,
- al menos una subcapa de un material dieléctrico se deposita en uno o más primeros compartimentos,
- en otro compartimento, se pulveriza un objetivo de titanio por medio de un  
25 plasma generado a partir de un gas que comprende nitrógeno, preferiblemente en mezcla con un gas raro como el argón, en condiciones para obtener una capa de nitruro de titanio,
- al menos una sobrecapa de un material dieléctrico se deposita en uno o más compartimentos adicionales.

30

[42] De acuerdo con la presente invención, en un compartimento que comprende un objetivo constituido por aluminio, silicio, titanio o una mezcla

de al menos dos de estos elementos, en particular silicio y aluminio, situado inmediatamente antes y/o después del compartimento equipado con el objetivo de titanio, se deposita por pulverización catódica dicha diana en presencia de un gas neutro, por ejemplo exclusivamente argón, una fina  
5 capa de 1 a 6 nm de aluminio, silicio, titanio o una mezcla de al menos dos de estos elementos, en particular silicio y aluminio.

[43] El término "sobrecapa" en la presente descripción se refiere a la posición respectiva de dichas capas con respecto a la(s) capa(s)  
10 funcional(es) en el apilamiento, estando dicha apilamiento soportada por el sustrato de vidrio. En particular, la sobrecapa es la capa más externa del apilamiento, opuesto al sustrato.

[44] Por espesor de una capa en el sentido de la presente invención se  
15 entiende el espesor geométrico real de la capa, tal como se puede medir en particular mediante microscopía electrónica convencional u otras técnicas.

[45] La invención y sus ventajas se describen con más detalle a continuación mediante los siguientes ejemplos no limitativos según la  
20 invención. En todos los ejemplos y la descripción, a menos que se especifique lo contrario, los espesores dados son geométricos.

[46] Las propiedades y ventajas de la unidad de acristalamiento según la invención se ilustran mediante los siguientes ejemplos:  
25

[47] De manera bien conocida, en los siguientes ejemplos, las diferentes capas sucesivas se depositan en compartimentos dedicados sucesivos del dispositivo de pulverización catódica, estando cada compartimento provisto de un objetivo metálico específico que consiste en Si, Ti, Al, Al-Si,  
30 seleccionado para la deposición de una capa específica del apilamiento, y siendo alimentado con una composición de gas específica de la composición deseada para cada capa.

[48] Más precisamente, las capas a base de nitruro de silicio se depositan en compartimentos del dispositivo a partir de un objetivo de metal de silicio (que comprende un 8% en peso de aluminio), en una atmósfera reactiva que  
5 contiene argón y nitrógeno según técnicas bien conocidas. Por lo tanto, las capas de nitruro de silicio también contienen aluminio.

[49] La capa a base de oxinitruro de silicio se deposita en un compartimento del dispositivo del objetivo de metal de silicio (que  
10 comprende un 8% en peso de aluminio), en una atmósfera reactiva que contiene argón, nitrógeno y oxígeno. Los caudales respectivos de los gases introducidos en el compartimento son 20 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto) de Ar, 5 sccm de O<sub>2</sub> y 100 sccm de N<sub>2</sub>. El índice de refracción a 550 nm medido para este material es 1,88.

15

[50] Las capas de nitruro de titanio se depositan en otros compartimentos del dispositivo a partir de un objetivo metálico de titanio puro en una atmósfera reactiva que contiene nitrógeno y argón.

20 [51] Las capas de aluminio o aleación de aluminio-silicio se depositaron a partir de la pulverización catódica de un objetivo de la misma composición en una atmósfera neutra de argón.

[52] Las capas de titanio se depositaron a partir de un objetivo de metal de  
25 titanio puro en una atmósfera neutra de argón.

[53] Las condiciones para la deposición magnetróica de tales capas, en particular para obtener un espesor deseado de cada capa del apilamiento, son técnicamente bien conocidas en el campo.

30

Ejemplo 1:

[54] De acuerdo con el ejemplo de referencia 1, el sustrato de vidrio se cubre sucesivamente con un apilamiento de capas que comprende una subcapa (capa M<sub>1</sub>) a base de nitruro de silicio (en lo sucesivo denominado por conveniencia como Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> incluso si esta no es necesariamente la estequiometría real del capa), una capa funcional a base de nitruro de titanio, y una sobrecapa (capa M<sub>2</sub>) también a base de nitruro de silicio (en lo sucesivo, por conveniencia, como Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, incluso si no es necesariamente la estequiometría real de la capa).

#### 10 Ejemplos 2 y 3:

[55] Según los ejemplos 2 y 3 según la invención, una capa intermedia de aluminio (ejemplo 2) o de una aleación de silicio y aluminio con un 8% en peso de aluminio (ejemplo 3) se deposita sobre la capa de nitruro de titanio (es decir, entre la capa de TiN y la sobrecapa de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) en el apilamiento del ejemplo de referencia 1.

#### Ejemplo 4:

20 [56] Según el ejemplo 4 según la invención, se deposita una capa intermedia de dos nanómetros de titanio metálico entre la capa de TiN y la subcapa de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en el apilamiento del ejemplo de referencia 1.

#### Ejemplo 5:

25

[57] Según el ejemplo 5 según la invención, se deposita una capa intermedia de titanio metálico de un nanómetro entre la capa de TiN y la sobrecapa de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y se intercala otra capa de titanio metálico de un nanómetro entre la capa de TiN y la subcapa de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

30

#### Ejemplo 6:

[58] Según el ejemplo comparativo 6, se deposita una capa intermedia de níquel-cromo (80% en peso de níquel, 20% en peso de cromo) entre la capa de TiN y la sobrecapa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en el apilamiento del ejemplo de referencia 1.

## 5 Ejemplo 7:

[59] De acuerdo con el ejemplo comparativo 7, se inserta una capa intermedia de nitruro de niobio de 2 nm de espesor entre la capa de TiN y la sobrecapa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en el apilamiento del ejemplo de referencia 1.

10

## Ejemplo 8:

[60] En este ejemplo, la sobrecapa de nitruro de silicio que constituye el módulo  $M_2$  del ejemplo 2 se sustituyó por una capa de oxinitruro de silicio con un índice de refracción a 550 nm de 1,88.

15

[61] Todos los sustratos están hechos de vidrio Planiclear® transparente de 4 mm de espesor vendido por Saint-Gobain Glass France. Todas las capas se depositan de manera conocida mediante pulverización asistida por campo magnético (a menudo denominada pulverización magnetronica).

20

[62] Las condiciones de deposición se ajustaron según técnicas convencionales de deposición de magnetrones con el fin de obtener diferentes apilamientos de los cuales la sucesión de capas y los espesores de las mismas (en nanómetros nm) se reportan en la tabla 1 a continuación:

25

30

Tabla 1

|                            | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub><br>( M1 ) | IL * | TiN<br>(TN <sub>1</sub> ) | IL * | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub><br>(M <sub>2</sub> ) | Tipo de deposición<br>IL |
|----------------------------|------------------------------------------|------|---------------------------|------|-----------------------------------------------------|--------------------------|
| Ejemplo 1<br>(referencia)  | 30                                       | -    | 20                        | -    | 30                                                  | -                        |
| Ejemplo 2<br>(invención)   | 30                                       | -    | 20                        | 2    | 30                                                  | Al                       |
| Ejemplo 3<br>(invención)   | 30                                       | -    | 20                        | 2    | 30                                                  | Si-Al                    |
| Ejemplo 4<br>(invención)   | 30                                       | 2    | 20                        | -    | 30                                                  | Ti                       |
| Ejemplo 5<br>(invención)   | 30                                       | 1    | 20                        | 1    | 30                                                  | Ti                       |
| Ejemplo 6<br>(comparativo) | 30                                       | -    | 20                        | 2    | 30                                                  | NiCr                     |
| Ejemplo 7<br>(comparativo) | 30                                       | -    | 20                        | 2    | 30                                                  | NbN                      |
| Ejemplo 8<br>(invención)   | 30                                       | -    | 20                        | 3    | 30**                                                | Al                       |

\*IL: capa intermedia

\*\* oxinitruro de silicio SiON con un índice de refracción de 1,88 a 550 nm.

5

[63] Todos las unidades de acristalamiento así obtenidos según los ejemplos 1 a 8 se someten a continuación a un tratamiento térmico a 650°C durante 10 minutos.

10 [64] A- Características de medición de los acristalamientos

[65] Las características térmicas y ópticas de las unidades de acristalamiento antes y después del templado se midieron de acuerdo con los siguientes principios y normas:

15

1°) Propiedades ópticas:

Las mediciones se realizan de acuerdo con la norma NF EN410 (2011) mencionada anteriormente. Más precisamente, la transmisión de luz  $T_L$  se mide entre 380 y 780 nm según el iluminante  $D_{65}$ .

5

2°) Propiedades térmicas:

La emisividad normal  $\epsilon_n$  se midió según la norma ISO 10292 mencionada anteriormente.

10

## B-Resultados

[66] Los resultados obtenidos para las unidades de acristalamiento monolítico según los ejemplos descritos anteriormente se recoapilamienton en la tabla 2 a continuación:

15

Tabla 2

| Ejemplo   | TL<br>Después de<br>templado | $\epsilon_n$<br>Después de templado | TL / $\epsilon_n$<br>Después de<br>templado |
|-----------|------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------|
| 1 (ref.)  | 54,1                         | 40,6                                | 1,33                                        |
| 2 (inv.)  | 54,5                         | 37,9                                | 1,44                                        |
| 3 (inv.)  | 55,5                         | 38,0                                | 1,46                                        |
| 4 (inv.)  | 52,7                         | 34,8                                | 1,51                                        |
| 5 (inv.)  | 50,7                         | 32,6                                | 1,56                                        |
| 6 (comp.) | 48,5                         | 35,8                                | 1,35                                        |
| 7 (comp.) | 52,5                         | 49                                  | 1,07                                        |
| 8 (inv.)  | 53,5                         | 34,9                                | 1,53                                        |

20 [67] Los ejemplos 2 y 3 son ejemplos según la presente invención. Para estos dos ejemplos, tras el templado, se observa una transmisión de luz del orden del 55%, sorprendentemente superior a la del mismo apilamiento sin la capa intermedia de aluminio o de una aleación Si-Al según la invención.

Según una característica ventajosa, la emisividad en incidencia normal también se reduce significativamente en comparación con el ejemplo de referencia 1.

- 5 [68] Los ejemplos 4 y 5 según la presente invención muestran una ligera disminución en la transmisión de luz pero también una emisividad muy reducida en comparación con el apilamiento de referencia.

- 10 [69] En definitiva, la utilización de la capa intermedia en el apilamiento según la invención permite así obtener una transmisión luminosa igual o sensiblemente comparable a la del apilamiento de referencia, mejorando al mismo tiempo las propiedades térmicas de la unidad de acristalamiento.

- 15 [70] Finalmente, se observa que la selectividad de la unidad de acristalamiento, medida por la relación  $T_L/\epsilon_n$ , mejora significativamente para las unidades de acristalamiento según la invención, especialmente después del templado.

- 20 [71] La unidad de acristalamiento comparativo según el ejemplo 6, que comprende una capa intermedia hecha de una aleación de NiCr, tiene una transmisión de luz sustancialmente reducida en comparación con el ejemplo de referencia y los ejemplos según la invención y, en última instancia, una selectividad sustancialmente igual a la de la unidad de acristalamiento de referencia.

25

- [72] La unidad de acristalamiento comparativo según el ejemplo 7, que comprende una capa intermedia de NbN, tiene una selectividad degradada en comparación con el ejemplo de referencia.

- 30 [73] La unidad de acristalamiento según el ejemplo 8, en la que se usa una capa de oxinitruro de silicio (y aluminio) en contacto con la capa

intermedia, también tiene una selectividad mejorada en comparación con el ejemplo de referencia.

[74] Al considerar las selectividades  $T_L/\epsilon_n$  de las unidades de acristalamiento según los ejemplos 1 a 8, como se indica en la tabla 2, se puede observar que las unidades de acristalamiento según la invención tienen las mejores selectividades, después de haber sufrido un tratamiento térmico.

[75] Según otros ejemplos complementarios, se pretende determinar qué espesor de aluminio, utilizado para constituir la capa intermedia, es óptimo para la selectividad variando dicho espesor en el apilamiento descrito según el ejemplo 2 anterior. Los resultados obtenidos se recopilaron en la tabla 3 a continuación:

Tabla 3

| Ejemplo  | Al espesor de la capa (nm) | $T_L$<br>Después de templado | $\epsilon_n$<br>Después de templado | $T_L / \epsilon_n$<br>Después de templado |
|----------|----------------------------|------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|
| 1 (ref.) | 0                          | 54,1                         | 40,6                                | 1,33                                      |
| 2        | 2                          | 54,5                         | 37,9                                | 1,44                                      |
| 2a       | 1                          | 54,7                         | 40,1                                | 1,44                                      |
| 2b       | 3                          | 54,9                         | 34,1                                | 1,61                                      |
| 2c       | 4                          | 52,9                         | 32,8                                | 1,61                                      |
| 2d       | 5                          | 51,3                         | 32,9                                | 1,56                                      |

[76] El análisis de los datos informados en la tabla 3 muestra que los mejores resultados y compromisos se obtienen cuando el espesor de la capa intermedia de aluminio está entre 2 y 4 nm.