



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 637**

51 Int. Cl.:  
**C03C 17/36** (2006.01)  
**B32B 17/10** (2006.01)  
**B60J 1/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04781743 .2**  
96 Fecha de presentación : **20.08.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1663896**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

54 Título: **Artículo recubierto termotratable con capa que incluye óxido de estaño entre el óxido de titanio y el nitruro de silicio.**

30 Prioridad: **22.08.2003 US 645838**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.11.2011**

73 Titular/es: **GUARDIAN INDUSTRIES Corp.**  
**2300 Harmon Road**  
**Auburn Hills, Michigan 48326-1714, US**  
**Centre Luxembourgeois de Recherches pour**  
**le Verre et la Ceramique S.A. (C.R.V.C.)**

72 Inventor/es: **Kriltz, Uwe y**  
**Lingle, Philip, J.**

74 Agente: **Fàbrega Sabaté, Xavier**

**ES 2 367 637 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Artículo recubierto termotratable con capa que incluye óxido de estaño entre el óxido de titanio y el nitruro de silicio.

5 La presente solicitud se refiere a un artículo recubierto termotratable que incluye una capa que comprende óxido de estaño situada entre una capa que comprende un óxido metálico como óxido de titanio y una capa que comprende un nitruro como nitruro de silicio. Sorprendentemente, se ha descubierto que la provisión de una capa que incluye óxido de estaño entre tales capas puede mejorar considerablemente la durabilidad del artículo recubierto resultante, especialmente después del tratamiento térmico (HT).

10

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Las ventanas que incluyen sustratos de vidrio con recubrimientos de control solar proporcionados sobre las mismas son conocidas en la técnica. Tales ventanas pueden utilizarse en el contexto de ventanas arquitectónicas, unidades de ventana de vidrio aislante (IG), ventanas de vehículos como parabrisas, y/o similares.

15

20 La solicitud de patente U.S. relacionada US 2006/078746 divulga por lo menos un artículo recubierto con la siguiente pila de capas donde las capas se enumeran en orden del sustrato de vidrio hacia el exterior: vidrio/TiO<sub>x</sub>(40 Å)/Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(113 Å)/ZnO<sub>x</sub>(100 Å)/Ag(95 Å) y así sucesivamente. Aunque el artículo recubierto de ejemplo mencionado de US 2006/078746 es excelente en la mayoría de los aspectos, hay margen la mejora.

20

25 En concreto, el recubrimiento mencionado cuando se utiliza en aplicaciones como los parabrisas laminados puede ser problemático en las siguientes áreas. En primer lugar, a veces carece de durabilidad. Por ejemplo, cuando se expone a la prueba de cepillado convencional para la durabilidad después del tratamiento térmico (HT), a menudo se produce delaminación. En segundo lugar, tiende a ser a veces demasiado rojo/púrpura con respecto al color reflectante. Sería deseable que pudiera lograrse un color reflectante más neutro.

25

Sería deseable que uno o ambos de los problemas mencionados pudieran ser abordados y/o resueltos.

30 En cuanto a otra cuestión aparte y distinta, se sabe que si se quiere mejorar el rendimiento solar de un recubrimiento (p. ej., la reflexión infrarroja), puede aumentarse el espesor de la(s) capa(s) de plata para disminuir la resistencia laminar del recubrimiento. Por lo tanto, si se quiere mejorar el rendimiento solar de un recubrimiento aumentando su capacidad de reflejar los rayos infrarrojos (IR) o similares, por lo general se aumentaría el espesor de la(s) capas(s) de plata que refleja(n) los IR. Lamentablemente, aumentar el espesor de la(s) capa(s) de plata hace que disminuya la transmisión visible (TY o T<sub>vis</sub>). Por consiguiente, en el pasado, cuando se trataba de mejorar el rendimiento solar de un recubrimiento de tal manera, era a expensas de la transmisión visible. En otras palabras, cuando se mejoraba el rendimiento solar, se sacrificaba y disminuía la transmisión visible. Dicho de otra forma, ha sido difícil aumentar la relación entre la transmisión visible y la resistencia laminar (es decir, T<sub>vis</sub>/R<sub>s</sub>), especialmente si debe proporcionarse termotratabilidad y durabilidad. Por eso muchos recubrimientos que bloquean (reflejan y/o absorben) mucha radiación IR tienen una transmisión visible bastante baja.

30

35

40

45 Una excelente manera de caracterizar la capacidad de un artículo recubierto para permitir una alta transmisión visible y lograr un buen rendimiento solar (p. ej., reflexión y/o absorción de los IR) es la relación T<sub>vis</sub>/R<sub>s</sub> del recubrimiento. Cuanto mayor sea la relación T<sub>vis</sub>/R<sub>s</sub>, mejor es la combinación de la capacidad del recubrimiento para proporcionar una alta transmisión visible y lograr un buen rendimiento solar.

45

50 Ciertos recubrimientos termotratables no pueden lograr relaciones muy altas de T<sub>vis</sub>/R<sub>s</sub>, ilustrando así que puede mejorarse su característica combinada de transmisión visible con respecto a la resistencia laminar (y rendimiento solar). En el pasado, ha sido teóricamente posible aumentar la relación T<sub>vis</sub>/R<sub>s</sub>, pero no de manera comercialmente aceptable. Como ejemplo, el Ejemplo 2 de la patente U.S n° 4.786.783 no podría sobrevivir al tratamiento térmico (p. ej., doblado por calor, templado y/o fortalecimiento por calor) de una manera comercialmente aceptable. Si el Ejemplo 2 de la patente '783 se tratase térmicamente, la resistencia laminar desaparecerían de hecho porque la(s) capa(s) de plata sería(n) fuertemente oxidadas y prácticamente destruidas, lo que conduce a unas propiedades ópticas inaceptables como una turbidez masiva (muy alta), valores de ΔE\* muy grandes y una coloración inaceptable. Por ejemplo, dado que el Ejemplo 2 de la patente '783 no utiliza suficientes capas para proteger la plata durante el HT, el artículo recubierto tendría unos valores de ΔE\* muy altos (reflectante y transmisivo del lado de vidrio) debido al tratamiento térmico; un ΔE\* por encima de 10,0 y probablemente próximo a 20,0 o más (para un análisis detallado sobre el significado de ΔE\*, véanse las patentes U.S n°s 6.495.263 y/o 6.475.626).

50

55

60 En vista de lo anterior, puede ser deseable mejorar el recubrimiento de ejemplo mencionado de US 2006/078746 u otros recubrimientos por lo menos con respecto a la durabilidad y/o la coloración reflectante. Además, en ciertos casos de ejemplo, puede ser deseable proporcionar un recubrimiento con una buena transmisión visible sin sacrificar el rendimiento solar y/o con un buen rendimiento solar sin sacrificar la transmisión visible. Con respecto a este último punto, puede que en ciertas situaciones no limitativas de ejemplo sea deseable una alta relación T<sub>vis</sub>/R<sub>s</sub> en un recubrimiento que pueda ser tratado térmicamente de una manera comercialmente aceptable.

60

65

## BREVE RESUMEN DE FORMAS DE REALIZACIÓN DE EJEMPLO DE LA INVENCION

En esta invención, se proporciona una capa que comprende óxido de estaño entre una capa que comprende óxido de titanio y una capa que comprende nitruro de silicio. Sorprendentemente, se ha descubierto que la provisión de una capa que incluye óxido de estaño de este tipo entre capas que comprenden nitruro de silicio y óxido de titanio puede mejorar considerablemente la durabilidad del artículo recubierto resultante, especialmente después del tratamiento térmico (HT). La adhesión global en el recubrimiento mejora debido a esta capa que comprende óxido de estaño.

Con respecto a la durabilidad, la razón de la notable mejora de la durabilidad no está clara. Sin embargo, se cree que puede estar relacionada con un problema de adhesión interfacial entre el nitruro de silicio y el óxido de titanio. Las tensiones indeseables en esta interfase pueden eliminarse insertando una capa de óxido de estaño o que lo incluye entre la capa que incluye óxido de titanio y la capa que incluye nitruro de silicio, lo que permite mejorar considerablemente la durabilidad.

En ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un artículo recubierto termotratable con una relación entre la transmisión visible ( $T_{vis}$ ,  $T_{vis}$  o  $T_{vis}$ ) y la resistencia laminar ( $R_s$ ) (es decir, una relación  $T_{vis}/R_s$ ) de por lo menos 25 después del tratamiento térmico (HT), más preferentemente de por lo menos 30 después del HT, incluso más preferentemente de por lo menos 32 después del HT, todavía más preferentemente de por lo menos 34 después del HT, y lo más preferentemente de por lo menos 36 después del HT.

En otras formas de realización de ejemplo de esta invención, se ha descubierto sorprendente e inesperadamente que los artículos recubiertos de acuerdo con ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención han mejorado su tratabilidad térmica en comparación con otros recubrimientos conocidos. Por ejemplo, se ha descubierto sorprendentemente que los artículos recubiertos de acuerdo con ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención pueden exponerse a aproximadamente 650 grados C de tratamiento térmico durante 12 minutos sin sufrir una pérdida de la transmisión visible superior al 2%. En otras palabras, cuando el artículo recubierto se expone a aproximadamente 650 grados C de tratamiento térmico durante 12 minutos, el artículo recubierto conserva por lo menos el 98% de su transmisión visible anterior al tratamiento térmico.

En ciertas formas de realización de ejemplo, se proporciona un artículo recubierto que incluye un recubrimiento multicapa soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el recubrimiento multicapa, del sustrato de vidrio hacia el exterior: una capa que comprende óxido de titanio; una capa que comprende óxido de estaño situada sobre y en contacto con la capa que comprende óxido de titanio; una capa que comprende nitruro de silicio situada sobre y en contacto con la capa que comprende óxido de estaño; una capa de contacto; una capa que comprende plata situada sobre y en contacto con la capa de contacto; una capa dieléctrica que comprende un óxido metálico; otra capa que comprende plata; y otra capa dieléctrica. También pueden proporcionarse otras capas. El artículo recubierto puede tratarse térmicamente o no.

En otras formas de realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un artículo recubierto termotratable que incluye un recubrimiento multicapa soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el recubrimiento multicapa: una capa que comprende óxido de estaño situada directamente entre y en contacto con cada una de una capa que comprende óxido de titanio y una capa que comprende nitruro de silicio; por lo menos una capa que comprende plata situada sobre la capa que comprende óxido de estaño; y cuando el artículo recubierto se expone a aproximadamente 650 grados C de tratamiento térmico durante 12 minutos como referencia, el artículo recubierto conserva por lo menos el 98% de su transmisión visible anterior al tratamiento térmico.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIGURA 1 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto monolítico de acuerdo con una forma de realización de ejemplo de esta invención - los materiales y las capas específicas del mismo en este dibujo se proporcionan sólo a efectos de ejemplo.

La FIGURA 2 es una vista en sección transversal del artículo recubierto de la Fig. 1 utilizado en una unidad de ventana IG de acuerdo con una forma de realización de ejemplo de esta invención.

La FIGURA 3 es una vista en sección transversal del artículo recubierto de la Fig. 1 utilizado en un parabrisas laminado de vehículo de acuerdo con una forma de realización de ejemplo de esta invención.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE FORMAS DE REALIZACIÓN DE EJEMPLO DE LA INVENCION

En relación a continuación más concretamente a los dibujos adjuntos en los que números de referencia iguales indican partes iguales en las distintas vistas.

Los artículos recubiertos de este documento pueden utilizarse en aplicaciones como ventanas de vehículo (p. ej., parabrisas laminados tratados térmicamente), ventanas monolíticas, unidades de ventana IG, y/o cualquier otra aplicación adecuada que incluya sustratos de vidrio únicos o múltiples.

De acuerdo con esta invención, una capa de óxido de estaño o que lo incluye (p. ej.,  $\text{SnO}_2$  o  $\text{SnO}_2\text{:N}$ ) se añade al mencionado recubrimiento de ejemplo de la US 2006/078746 relacionada, entre la capa de óxido de titanio y la capa que incluye nitruro de silicio inferior. Sorprendentemente, e inesperadamente, se ha descubierto que la eliminación de la interfase de óxido de titanio/nitruro de silicio, y la sustitución de la misma por una capa que comprende óxido de estaño, permite mejorar considerablemente la durabilidad mecánica especialmente después del tratamiento térmico (HT).

Aunque no está claro el motivo de la notable mejora de la durabilidad, se cree que puede estar relacionada con un problema de adhesión interfacial entre el nitruro de silicio y el óxido de titanio en el mencionado recubrimiento de US 2006/078746. En concreto, se cree que la tensión o las tensiones internas dentro de la capa de óxido de titanio y la capa de nitruro de silicio del mencionado recubrimiento de US 2006/078746 se vuelven problemáticas, especialmente después del tratamiento térmico (HT). Estas tensiones, después del HT, parecen causar la delaminación del recubrimiento tras la exposición al ensayo de cepillado convencional ilustrando así una falta de durabilidad. Se ha descubierto que cuando se proporciona una capa de óxido de estaño o que lo incluye entre las capas que incluyen óxido de titanio y nitruro de silicio, ya no está presente la interfase problemática entre el óxido de titanio y el nitruro de silicio y da como resultado una mejora significativa de la durabilidad. También se ha descubierto que los artículos recubiertos de acuerdo con ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención tienen una estabilidad térmica superior tras el HT, aunque en diferentes formas de realización de esta invención los artículos recubiertos pueden tratarse térmicamente o no.

En ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un artículo recubierto termotratable con una relación entre la transmisión visible ( $T_{\text{vis}}$ ,  $T_{\text{vis}}$  o  $T_{\text{vis}}$ ) y la resistencia laminar ( $R_s$ ) (es decir, una relación  $T_{\text{vis}}/R_s$ ) de por lo menos 25 después del tratamiento térmico (HT), más preferentemente de por lo menos 30 después del HT, incluso más preferentemente de por lo menos 32 después del HT, todavía más preferentemente de por lo menos 34 después del HT, y lo más preferentemente de por lo menos 36 después del HT. Cuanto mayor sea esta relación, mejor será la funcionalidad del artículo recubierto combinado de proporcionar un buen rendimiento solar (p. ej., la capacidad de reflejar y/o absorber la radiación IR) y una alta transmisión visible. En otras palabras, es posible lograr una alta transmisión visible sin sacrificar el rendimiento solar. En ciertas formas de realización de ejemplo, junto con una o más de las mencionadas relaciones  $T_{\text{vis}}/R_s$ , el artículo recubierto es termotratable de una manera comercialmente aceptable en lo referente a que: (i) su valor  $\Delta E^*$  (transmisivo y/o reflectante del lado de vidrio) debido al HT no es superior a aproximadamente 8,0, más preferentemente no superior a aproximadamente 5,0, incluso más preferentemente no superior a aproximadamente 4,0, incluso más preferentemente no superior a 3,0, y a veces no superior a 2,5; y/o (ii) el recubrimiento incluye por lo menos una capa de contacto que incluye metal (p. ej., Ni, NiCr, Cr, Ti, TiO, NiCrO<sub>x</sub>, ZnO, ZnAlO, Nb, mezclas de los mismos, o similares) entre una capa que refleja los IR (p. ej., la capa de plata) y una capa dieléctrica para proteger la capa que refleja los IR durante el HT. Además, en ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención, los artículos recubiertos pueden tener una relación  $T_{\text{vis}}/R_s$  de por lo menos 20 antes del HT, más preferentemente de por lo menos 22 antes del HT, incluso más preferentemente de por lo menos 25 antes del HT y lo más preferentemente de por lo menos 28 antes del HT. Hay que reseñar que en ciertas formas de realización de esta invención, los artículos recubiertos no necesitan tener ninguna de las mencionadas relaciones de  $T_{\text{vis}}/R_s$  (aunque están presentes en muchas formas de realización preferentes). También hay que reseñar que los parámetros como  $R_s$ ,  $T_{\text{vis}}/R_s$  y  $\Delta E^*$  se miden por lo general antes de la laminación en las formas de realización de los artículo recubiertos laminados.

Los factores que pueden contribuir a las relaciones de  $T_{\text{vis}}/R_s$  sorprendentemente altas de este documento incluyen uno o más de: partes de ejemplo de pila de capa descritas de este documento, estequiometrías de ejemplo de capa en este documento, espesores de ejemplo de capa en este documento, el uso de una capa que incluye nitruro de silicio rica en Si por debajo de por lo menos una capa que refleja los IR de este documento, y/o la deposición de diferentes capas que incluyen óxido de zinc a diferentes presiones parciales de oxígeno. Por ejemplo, en ciertas formas de realización de ejemplo, se ha descubierto sorprendentemente que el uso de una combinación de una capa que incluye nitruro de silicio rica en Si y una capa que incluye óxido de zinc (p. ej., ZnO, ZnAlO<sub>x</sub>, o ZnO que contiene otro(s) elemento(s)) por debajo de una capa que comprende plata permite depositar la plata (p. ej., a través de pulverización catódica o similares) de manera que haga que su resistencia laminar se reduzca en comparación con si hubiese otro(s) material(es) por debajo de la plata. En ciertas formas de realización de ejemplo, un descubrimiento sorprendente es que la(s) capa(s) que incluye(n) nitruro de silicio rica(s) en Si ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ) permite(n) aumentar considerablemente la relación  $T_{\text{vis}}/R_s$  después del HT (p. ej., fortalecimiento por calor, templado térmico, y/o doblado por calor). Aunque no está claro por qué esta capa  $\text{Si}_x\text{N}_y$  rica en Si funciona de esta manera, se cree que la presencia de Si libre en la capa que incluye nitruro de silicio rica en Si puede permitir que muchos átomos como el sodio (Na) que migran hacia el exterior desde el vidrio durante el HT sean detenidos por la capa que incluye nitruro de silicio rica en Si antes de que puedan llegar a la plata y dañarla. Por lo tanto, se cree que la oxidación causada por el tratamiento térmico permite aumentar la transmisión visible, y que la(s) capa(s) de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  rica(s) en Si reduce(n) los daños causados a la(s) capa(s) de plata durante el HT, permitiendo así que la resistencia laminar ( $R_s$ ) disminuya de manera deseable.

La Figura 1 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con una forma de realización no limitativa de ejemplo de esta invención. El artículo recubierto incluye un sustrato 1 (p. ej., sustrato de vidrio transparente, verde, de color bronce, o azul verdoso de aproximadamente 1,0 a 10,0 mm de espesor, más

preferentemente de aproximadamente 1,0 mm a 3,5 mm de espesor), y un recubrimiento multicapa (o sistema de capas) 27 proporcionado en el sustrato 1 directa o indirectamente. El recubrimiento (o sistema de capas) 27 puede incluir: una capa 2 dieléctrica de óxido de titanio o que lo incluye, una capa 3 que incluye óxido de estaño que puede doparse o no con nitrógeno, una capa 4 de nitruro de silicio dieléctrica que puede ser  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , o de tipo rica en Si (que puede doparse o no con Al, acero inoxidable, o similares), una primera capa 7 de contacto inferior que está en contacto y protege la capa 9 que refleja los IR, una primera capa 9 que refleja los infrarrojos (IR) conductora y potencialmente metálica, una primera capa 11 de contacto superior que está en contacto y protege la capa 9 que refleja los IR, una capa 13 dieléctrica, otra capa 14 que incluye nitruro de silicio (de tipo estequiométrico o de tipo rica en Si), una segunda capa 17 de contacto inferior que está en contacto y protege la capa 19 que refleja los IR, una segunda capa 21 de contacto superior que está en contacto y protege la capa 19 que refleja los IR superior, una capa 23 dieléctrica, y finalmente una capa 25 dieléctrica protectora. Cada una de las capas de "contacto" 7, 11, 17 y 21 están en contacto con por lo menos una capa que refleja los IR (p. ej., una capa de Ag). Las mencionadas capas 4-25 constituyen el recubrimiento 27 de baja E (es decir, de baja emisividad) que se proporciona sobre el sustrato 1 de vidrio o plástico.

En comparación con el mencionado artículo recubierto de US 2006/078746, se ha descubierto inesperadamente que proporcionar una capa 3 que incluye óxido de estaño entre la capa 4 de nitruro de silicio y la capa 2 de óxido de titanio es ventajoso por las razones analizadas anteriormente. La capa 3 de óxido de estaño puede doparse o no con nitrógeno (N) (p. ej., aproximadamente de 0-50 en % atómico, más preferentemente aproximadamente de 1-50 en % atómico, incluso más preferentemente aproximadamente de 2-25 en % atómico, y lo más preferentemente aproximadamente de 3-20 en % atómico) para formar  $\text{SnO}_x\text{N}$ , donde x es desde aproximadamente 1,5 hasta 2,5, más preferentemente desde aproximadamente 1,8 hasta 2,2, y puede ser por ejemplo 2,0. Aunque es posible que el nitrógeno en la capa de óxido de estaño pueda formar un oxinitruro en ciertos casos de ejemplo, se cree que es más probable que el nitrógeno en el mismo quede atrapado en la capa. Se cree que incluir nitrógeno en la capa de óxido de estaño puede ayudar a mantener limpia la diana y/o reducir el efecto de las tensiones internas en la capa para permitir una mejor termotratabilidad.

La capa 2 de óxido de titanio puede ser estequiométrica o no en ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención. En otras palabras, por ejemplo, el óxido de titanio en la capa 2 puede representarse por  $\text{TiO}_x$  en ciertos casos de ejemplo, donde x es desde aproximadamente 1,5 hasta 2,5, más preferentemente desde aproximadamente 1,8 hasta 2,2. Es posible dopar el óxido de titanio con otro(s) material(es).

Esta capa 4 de nitruro de silicio puede doparse con Al, B, acero inoxidable, o similares en distintas formas de realización de esta invención (p. ej., del 0-15%, más preferentemente del 1-15%, y lo más preferentemente del 5-15%). Además, la capa 4 que incluye nitruro de silicio (y/o 14) puede ser rica en Si en ciertas formas de realización de esta invención. En ciertas formas de realización de ejemplo, se ha descubierto sorprendentemente que el uso de una combinación de una capa que incluye nitruro de silicio rica en Si (4 y/o 14) y una capa que incluye óxido de zinc (p. ej.,  $\text{ZnO}$  o  $\text{ZnAlO}_x$ ) (7 y/o 17) debajo de una capa que comprende plata (9 y/o 19) permite depositar la plata (p. ej., a través de pulverización catódica o similares) de manera que haga disminuir su resistencia laminar en comparación a si hubiese ciertos otros materiales debajo de la plata. En ciertas formas de realización de ejemplo, un hallazgo sorprendente es que la(s) capa(s) que incluye(n) nitruro de silicio rica(s) en Si ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ) permite(n) aumentar significativamente la relación  $T_{\text{vis}}/R_s$  después del HT (p. ej., fortalecimiento por calor, templado térmico, y/o doblado por calor). Se cree que la presencia de Si libre en la(s) capa(s) que incluye(n) nitruro de silicio rica(s) en Si (4 y/o 14) puede(n) permitir que ciertos átomos como el sodio (Na) que migran hacia el exterior desde el vidrio 1 durante el HT sean detenidos por la capa que incluye nitruro de silicio rica en Si antes de que puedan alcanzar la plata y dañarla.

En ciertas formas de realización de ejemplo, una o ambas de las capas 4 y/o 14 de nitruro de silicio potencialmente ricas en Si pueden caracterizarse por la(s) capa(s) de  $\text{Si}_x\text{N}_y$ , donde x/y puede ser de 0,76 a 1,5, más preferentemente de 0,8 a 1,4, todavía más preferentemente de 0,80 a 1,0 (relaciones de x/y superiores pueden hacer que los niveles de turbidez aumenten indeseablemente). Además, en ciertas formas de realización de ejemplo donde hay poco o ningún oxígeno presente en la(s) capa(s) 4 y/o 14, antes y/o después del HT la(s) capa(s) de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  rica(s) en Si (4 y/o 14) puede(n) tener un índice de refracción "n" de por lo menos 2,05, más preferentemente de por lo menos 2,07, aún más preferentemente de por lo menos 2,10, y lo más preferentemente desde aproximadamente 2,15 hasta 2,25 (p. ej., aproximadamente 2,20) (p. ej., 632 nm) (comentario: el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  estequiométrico tiene un índice "n" de 2,04). Además, la(s) capa(s) de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  rica(s) en Si (4 y/o 14) en ciertas formas de realización de ejemplo puede(n) tener un coeficiente de extinción "k" de por lo menos 0,001, más preferentemente de por lo menos 0,003 (comentario: el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  estequiométrico tiene de hecho un coeficiente de extinción "k" de 0). En ciertas formas de realización de ejemplo, la(s) capa(s) 4 y/o 14 de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  rica(s) en Si tiene(n) un coeficiente de extinción "k" desde aproximadamente 0,01 hasta 0,02.

Las capas 9 y 19 que reflejan los infrarrojos (IR) son preferentemente metálicas y/o conductoras, y pueden comprender o consistir esencialmente en plata (Ag), oro, o cualquier otro material adecuado que refleje los IR. Esta(s) capa(s) que refleja(n) los IR ayuda(n) a permitir que el recubrimiento 27 tenga unas buenas características de control solar y/o de baja E. La(s) capa(s) que refleja(n) los IR puede(n) estar ligeramente oxidada(s) en ciertas formas de realización de esta invención.

Las capas 11 y 21 de contacto superiores pueden ser de o incluir óxido de níquel (Ni), óxido de cromo, o un óxido de aleación de níquel como el óxido de cromo-níquel ( $\text{NiCrO}_x$ ), u otro(s) material(es) adecuado(s), en ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención. El uso de, por ejemplo,  $\text{NiCrO}_x$  para estas capas permite mejorar la durabilidad. Las capas de  $\text{NiCrO}_x$  pueden estar completamente oxidadas en ciertas formas de realización de esta invención (es decir, ser totalmente estequiométricas), o pueden estar oxidadas por lo menos un 50% en otras formas de realización de esta invención. En ciertas formas de realización preferentes, el  $\text{NiCrO}_x$  para/en esta(s) capa(s) puede ser ligeramente sub-estequiométrico (deficiente en oxígeno). Aunque el  $\text{NiCrO}_x$  es un material preferente para estas capas de contacto, los expertos en la materia reconocerán que pueden utilizarse otros materiales en su lugar. Las capas 11 y/o 21 de contacto (p. ej., de  $\text{NiCrO}_x$  o que lo incluyen) pueden tener diferentes niveles de oxidación o no en distintas formas de realización de esta invención. Distintos niveles de oxidación significa que el grado de oxidación en la(s) capa(s) cambia a lo largo de por lo menos parte del espesor de la(s) capa(s) de manera que por ejemplo una capa de contacto puede tener distintos niveles para estar menos oxidada en la interfase de contacto con la capa que refleja los IR inmediatamente adyacente que en una parte de la(s) capa(s) de contacto más alejada(s) o más/la(s) más distante(s) de la capa que refleja los IR inmediatamente adyacente. Descripciones de diversos tipos de capas 11 y 21 de contacto con distintos niveles de oxidación se presentan en la patente U.S. nº 6.576.349, cuya divulgación se incorpora de este modo en este documento por referencia.

Las capas 7 y 17 de contacto inferiores pueden comprender óxido de zinc (p. ej., ZnO) en ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención. El óxido de zinc puede contener Al (p. ej., para formar ZnAlO) u otro(s) elemento(s) en ciertas formas de realización de ejemplo. En ciertas formas de realización alternativas de esta invención, puede proporcionarse otra capa (p. ej., un óxido de NiCr, un óxido de Ni, o similares) entre la capa 7 (ó 17) que incluye óxido de zinc y la capa 9 (ó 19) que refleja los IR más cercana.

La capa 13 dieléctrica actúa como capa de acoplamiento entre las dos mitades del recubrimiento 27, y es de óxido de estaño o lo incluye en ciertas formas de realización de esta invención. Sin embargo, en su lugar pueden utilizarse otros materiales dieléctricos para la capa 13.

Las capas 23 y 25 dieléctricas pueden permitir mejorar la resistencia ambiental del recubrimiento 27, y también se proporcionan para efectos de color. En ciertas formas de realización de ejemplo, la capa 23 dieléctrica pueden ser de óxido de estaño o incluirlo (p. ej.,  $\text{SnO}_2$ ), aunque en su lugar pueden utilizarse otros materiales. La capa 25 de recubrimiento superior dieléctrica puede ser de nitruro de silicio o incluirlo (p. ej.,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) en ciertas formas de realización de esta invención, aunque en su lugar pueden utilizarse otros materiales como el dióxido de titanio, oxinitruro de silicio, óxido de estaño, óxido de zinc, óxido de niobio, o similares como dieléctricos con un índice de refracción "n" desde 1,6 hasta 3,0. En ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención puede omitirse la capa 23 (y/u otras capas de la Fig. 1).

También puede(n) proporcionarse otra(s) capa(s). Además, pueden eliminarse ciertas capas del recubrimiento 27 en ciertas formas de realización, mientras que pueden añadirse otras entre las diversas capas o la(s) diversa(s) capa(s) puede(n) separarse con otra(s) capa(s) añadida(s) entre las secciones separadas en otras formas de realización de esta invención sin alejarse del espíritu global de ciertas formas de realización de esta invención.

La figura 2 ilustra el recubrimiento o sistema de capas 27 siendo utilizado en la superficie #2 de una unidad de ventana IG. Los recubrimientos 27 de acuerdo con cualquier forma de realización de este documento pueden utilizarse en unidades IG como se muestra en la Fig. 2. Para diferenciar el "interior" de la unidad IG de su "exterior", se presenta esquemáticamente el sol 29 en el exterior. La unidad IG incluye una lámina o cristal de vidrio exterior (es decir, el sustrato 1 de la Fig. 1) y una lámina o cristal de vidrio interior 31. Estos dos sustratos de vidrio (p. ej., vidrio flotado de 1-10 mm de espesor) están sellados en sus bordes periféricos mediante un(os) separador(es) y/o un sellador convencional 33 y puede proporcionarse con una tira secante convencional (no mostrada). A continuación los cristales pueden retenerse en un marco de retención de puerta o ventana convencional. Sellando los bordes periféricos de las láminas de vidrio y reemplazando opcionalmente el aire en el espacio 30 (o cámara) aislante con un gas como el argón, se forma una típica unidad de IG con un valor aislante alto. Opcionalmente, el espacio 30 puede estar a una presión inferior a la presión atmosférica en ciertas formas de realización alternativas (con o sin un gas en el espacio 30), aunque esto por supuesto no es necesario en todas las formas de realización. Aunque la parte interior del sustrato 1 se proporciona con el recubrimiento 27 de la Fig. 2, esta invención no se limita a ello (p. ej., en su lugar el recubrimiento 27 puede proporcionarse en la superficie interior del sustrato 31 en otras formas de realización de esta invención).

La Fig. 3 ilustra el recubrimiento de la Fig. 1 siendo utilizado en el contexto de una ventana laminada como un parabrisas de vehículo que incluye unos sustratos 1 y 31 de vidrio doblados y tratados térmicamente. En la Fig. 3, el recubrimiento 27 se proporciona en la superficie #3, aunque esta invención no se limita a ello. En otros casos, el recubrimiento puede proporcionarse en la superficie interior del otro sustrato.

Volviendo a la Fig. 1, aunque pueden utilizarse diversos espesores en diferentes formas de realización de esta invención, materiales y espesores de ejemplo para las respectivas capas en el sustrato de vidrio 1 de la forma de realización de la Fig. 1 son las siguientes, del sustrato de vidrio hacia el exterior:

Tabla 2 (Materiales/Espesores de ejemplo; Forma de realización de Fig. 1)

Capa	Intervalo Preferente (Å)	Más Preferente (Å)	Ejemplo (Å)
TiO <sub>x</sub> (capa 2)	10-1.000 Å	20-100 Å	40 Å
SnO <sub>2</sub> :N (capa 3)	10-1.000 Å	20-100 Å	40 Å
Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub> (capa 4)	50-450 Å	50-180 Å	120 Å
ZnO <sub>x</sub> (capa 7)	10-300 Å	40-150 Å	100 Å
Ag (capa 9)	50-250 Å	80-120 Å	95 Å
NiCrO <sub>x</sub> (capa 11)	10-100 Å	20-50 Å	37 Å
SnO <sub>2</sub> (capa 13)	0-1.000 Å	350-800 Å	550 Å
Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub> (capa 14)	50-450 Å	90-200 Å	115 Å
ZnO <sub>x</sub> (capa 17)	10-300 Å	40-150 Å	100 Å
Ag (capa 19)	50-250 Å	80-220 Å	95 Å
NiCrO <sub>x</sub> (capa 21)	10-100 Å	20-50 Å	37 Å
SnO <sub>2</sub> (capa 23)	0-750 Å	70-200 Å	105 Å
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (capa 25)	0-750 Å	120-320 Å	185 Å

5 En ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención, el espesor total de la combinación de capas 2, 3, 4 y 7 es sustancialmente menor que el espesor total de la combinación de capas 13, 14, y 17. En ciertas formas de realización de ejemplo, la combinación de capas 2, 3, 4 y 7 no tiene un espesor mayor que aproximadamente el 50% del de la combinación de capas 13, 14, y 17, más preferentemente no tiene un espesor mayor que aproximadamente el 45%, y más preferentemente no tiene un espesor mayor que aproximadamente el 41% (p. ej., en la columna de ejemplo anterior, la combinación de capas 2, 3, 4 y 7 tiene un espesor de aproximadamente el 39,2% del de la combinación de capas 13, 14 y 17). Además, en ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención, la combinación de capas 2, 3, 4 y 7 no es mayor de aproximadamente 400 Å de espesor, más preferentemente no es mayor de aproximadamente 350 Å de espesor, y lo más preferentemente no es mayor de aproximadamente 300 Å de espesor. Se ha descubierto sorprendentemente que siguiendo los intervalos mencionados, se puede evitar que el color reflectante del artículo recubierto resultante (p. ej., parabrisas) se vuelva demasiado rojo/púrpura.

10 En ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención, los artículos de este documento pueden tener las siguientes características de baja E (baja emisividad) presentadas en la Tabla 3 cuando se miden monolíticamente (antes de cualquier HT opcional). Las resistencias laminares (R<sub>s</sub>) de este documento toman en cuenta todas las capas que reflejan los IR (p. ej., la capas de plata 9, 19) en el recubrimiento, a menos que se indique expresamente lo contrario.

Tabla 3: Características Solares/de baja E (Monolítico; pre-HT)

Característica	General	Más Preferente	Lo Más Preferente
R <sub>s</sub> (ohms/cuad.):	<= 5,0	<= 3,5	<= 3,0
E <sub>n</sub> :	<= 0,07	<= 0,04	<= 0,03
T <sub>vis</sub> /R <sub>s</sub> :	>= 20	>= 22	>= 25

25 En ciertas formas de realización de ejemplo, artículos recubiertos de este documento pueden tener las siguientes características, medidas monolíticamente por ejemplo, después del HT:

Tabla 4: Características Solares/de baja E (Monolítico; post-HT)

Característica	General	Más Preferente	Lo Más Preferente
R <sub>s</sub> (ohms/cuad.):	<=4,5	<= 3,0	<= 2,5
E <sub>n</sub> :	<= 0,07	<= 0,04	<= 0,03
T <sub>vis</sub> /R <sub>s</sub> :	>= 25	>= 30	>= 32 (ó >= 34 ó 36)

30 Como se ha explicado anteriormente, los valores bastante altos de la relación T<sub>vis</sub>/R<sub>s</sub> en las Tablas 3 y 4 son indicativos de una excelente combinación de una alta transmisión visible y un buen rendimiento solar (p. ej., la reflexión de los IR).

35 Además, los artículos recubiertos que incluyen los recubrimientos 27 de acuerdo con ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención tienen las siguientes características ópticas (p. ej., cuando el(los) recubrimiento(s) se proporciona(n) en un sustrato 1 de vidrio de sílice-sosa-cal transparente de 1 a 10 mm de espesor) (con HT o sin HT). En la Tabla 5, todos los parámetros se miden monolíticamente, a menos que se indique lo contrario. En la Tabla 5 más abajo, R<sub>g</sub>Y es reflexión visible desde el lado de vidrio (g) del artículo monolítico, mientras que R<sub>f</sub>Y es reflexión visible desde el lado de artículo monolítico en el que se encuentra la capa/película (f) (es decir, el recubrimiento 27). Hay que reseñar que los valores ΔE\* son por supuesto debidos al HT (p. ej., fortalecimiento por calor, templado, y/o doblado por calor). Todos los parámetros III D65 son a 10 grados.

Tabla 5: Características Ópticas (Mono-HT)

Característica	General	Más Preferente
T <sub>vis</sub> (o TY) (III. D65):	>= 70%	>= 75%
a* <sub>t</sub> (III. D65):	-4,0 a +1,0	-3,0 a 0,0
b* <sub>t</sub> (III. D65):	-3,0 a +4,0	-1,0 a 3,0
L* <sub>t</sub> (III. D65):	85 a 95	88 a 93
R <sub>g</sub> Y (III. D65):	1 a 10%	3 a 9%
a* <sub>g</sub> (III. D65):	-4,5 a +2,0	-3,0 a 0,0
b* <sub>g</sub> (III. D65):	-5,0 a +10,0	-4,0 a +9,0
L* <sub>g</sub> (III. D65):	25 a 40	28 a 34
R <sub>f</sub> Y (III. D65):	1 a 10%	1 a 8%
a* <sub>f</sub> (III. D65):	-14,0 a 10,0	-11,0 a 3,0
b* <sub>f</sub> (III. D65):	-9,0 a 20,0	-7,0 a 12,0
L* <sub>f</sub> (III. D65):	25 a 35	28 a 32
ΔE* <sub>t</sub> (transmisivo):	<= 8,0	<= 5,0, 4,0, 3,0 ó 2,5
ΔE* <sub>g</sub> (reflectante del lado del vidrio):	<= 8,0	<= 5,0, 4,0, 3,0 ó 2,5
Turbidez transmisiva:	<= 0,4	<= 0,35, ó <= 0,25
R <sub>s</sub> (ohms/cuadrado):	<= 5,0	<= 3,0, ó <= 2,5

Sin embargo, hay que reseñar que en otras formas de realización de ejemplo, la transmisión visible puede ser inferior (p. ej., tan baja como un 60%, o incluso un 40-50% en ciertos casos).

El(los) valor(es) de ΔE\* es(son) importante(s) para determinar si hay correspondencia o no, o una correspondencia sustancial de color tras el HT, en el contexto de ciertas formas de realización de esta invención. El color en este documento se describe por referencia a los valores de a\*, b\* convencionales. El término Δa\* indica simplemente cuánto cambia el valor del color a\* debido al HT (lo mismo se aplica a Δb\*). Si el color cambia demasiado tras el HT (p. ej., si ΔE\* es superior a 10), entonces el producto puede no ser comercialmente aceptable. Un valor muy alto de ΔE\* puede indicar también la destrucción de la capa de Ag durante el HT, y/o una opacidad masiva.

El término ΔE\* (y ΔE) es bien entendido en la técnica y se describe, junto con varias técnicas para determinarlo, en el ASTM 2244-93 así como en Hunter *et. al.*, "The Measurement of Appearance", 2ª Ed. Cap. 9, página 162 y siguientes (John Wiley & Sons, 1987). Tal como se utiliza en la técnica, ΔE\* (y ΔE) es una forma de expresar adecuadamente el cambio (o la falta del mismo) en la reflectancia y/o la transmitancia (y por tanto también en la apariencia de color) en un artículo después del HT o debido al mismo. ΔE puede calcularse mediante la técnica "ab", o mediante la técnica de Hunter (indicada empleando un subíndice "H"). ΔE corresponde a la escala de Hunter Lab L, a, b (o L<sub>h</sub>, a<sub>h</sub>, b<sub>h</sub>). De manera similar, ΔE\* corresponde a la Escala CIE LAB L\*, a\*, b\*. Ambos se consideran útiles y equivalentes para los fines de esta invención. Por ejemplo, como se describe en Hunter *et. al.* citado anteriormente, puede utilizarse la técnica de escala/coordenadas rectangulares (CIE LAB 1976) conocida como escala L\*, a\*, b\*, en la que:

- L\* es (CIE 1976) unidades de claridad
- a\* es (CIE 1976) unidades rojo-verde
- b\* es (CIE 1976) unidades amarillo-azul

y la distancia ΔE\* entre L\*<sub>o</sub> a\*<sub>o</sub> b\*<sub>o</sub> y L\*<sub>1</sub> a\*<sub>1</sub> b\*<sub>1</sub> es:

$$\Delta E^* = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2} \tag{1}$$

donde:

$$\Delta L^* = L^*_1 - L^*_o \tag{2}$$

$$\Delta a^* = a^*_1 - a^*_o \tag{3}$$

$$\Delta b^* = b^*_1 - b^*_o \tag{4}$$

donde el subíndice "o" representa el recubrimiento (o artículo recubierto) antes del tratamiento térmico y el subíndice "1" representa el recubrimiento (artículo recubierto) después del tratamiento térmico; y los números empleados (p. ej., a\*, b\*, L\*) son los calculados por la mencionada técnica de coordenadas L\*, a\*, b\* (CIE LAB 1976). De manera similar, ΔE puede calcularse utilizando la ecuación (1) sustituyendo a\*, b\*, L\* con los valores de Hunter Lab a<sub>h</sub>, b<sub>h</sub>, L<sub>h</sub>. También dentro del alcance de esta invención y la cuantificación de ΔE\* se encuentran los números equivalentes si se convierten a los calculados por cualquier otra técnica que emplee el mismo concepto de ΔE\* como se ha definido anteriormente.



5 Como se ha explicado anteriormente, los artículos recubiertos de acuerdo con ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención pueden tener un valor  $\Delta E^*$  (reflectante o transmisor del lado de vidrio) debido al HT no superior a aproximadamente 8,0, más preferentemente no superior a aproximadamente 5,0, incluso más preferentemente no superior a aproximadamente 4,0, incluso más preferentemente no superior a aproximadamente 3,0, y a veces no superior a aproximadamente 2,5. Estos valores son indicativos de artículos recubiertos termotratables comercialmente aceptables. En las formas de realización de laminados de este documento, el valor  $\Delta E^*$  se mide por lo general antes de la laminación.

10 Además, los artículos recubiertos que incluyen los recubrimientos 27 según ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención tienen las siguientes características (p. ej., cuando el(los) recubrimiento(s) se proporciona(n) en una superficie #3 (u otra superficie adecuada) de un parabrisas de vehículo laminado tratado térmicamente como se muestra en la Fig. 3). En ciertos ejemplos, los sustratos de vidrio en este sentido pueden ser sustratos de vidrio transparente de aproximadamente 2,1 mm de espesor y la capa intermedia de PVB puede ser de aproximadamente 0,76 mm de espesor. Nuevamente, todas las mediciones III.D65 fueron a 10 grados. En este caso, puesto que el recubrimiento está en la superficie #3 como se muestra en la Fig. 3, las mediciones del lado de vidrio se tomarían desde el lado del laminado que sería el interior del vehículo.

Tabla 6: Características (Parabrisas Laminado – HT)

Característica	General	Más Preferente
L <sub>t</sub> a (III. A, 2 grad.):	>= 70%	>= 75%
T <sub>vis</sub> (o TY) (III. D65):	>= 70%	>= 75%
a* <sub>t</sub> (III. D65):	-5,0 a +1,0	-3,5 a 0,0
b* <sub>t</sub> (III. D65):	-3,0 a +5,0	-1,0 a 3,5
L* <sub>t</sub> (III. D65):	85 a 95	88 a 93
R <sub>g</sub> Y (III. D65):	1 a 12%	3 a 10%
a* <sub>g</sub> (III. D65):	-4,5 a +2,0	-3,0 a 0,0
b* <sub>g</sub> (III. D65):	-12,0 a +10,0	-10,0 a +8,0
L* <sub>g</sub> (III. D65):	30 a 40	34 a 38
R <sub>f</sub> Y (III. D65):	1 a 11%	1 a 10%
a* <sub>f</sub> (III. D65):	-10,0 a 5,0	-5,0 a 3,0
b* <sub>f</sub> (III. D65):	-10,0 a 20,0	-8,0 a 12,0
L* <sub>f</sub> (III. D65):	30 a 40	34 a 37
Turbidez transmisiva:	<= 0,4	<= 0,35, ó <= 0,33
R <sub>solar</sub> (ISO 9050):	>= 25	>= 30
T <sub>solar</sub> (TS):	<= 47	<= 45

20 EJEMPLO 1

El siguiente Ejemplo 1 se proporciona sólo a efectos de ejemplo, y no pretende ser limitativo. Los siguientes ejemplos incluían la pila de capas enumerada presentada a continuación, del sustrato de vidrio transparente hacia el exterior.

25

Tabla 7: Pila de Capas para Ejemplos

Capa	Espesor
Sustrato de Vidrio	Aproximadamente de 2 a 2,3 mm
TiO <sub>x</sub>	40 Å
SnO <sub>2</sub> :N	40 Å
Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	120 Å
ZnAlO <sub>x</sub>	100 Å
Ag	95 Å
NiCrO <sub>x</sub>	37 Å
SnO <sub>2</sub>	550 Å
Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	115 Å
ZnAlO <sub>x</sub>	100 Å
Ag	95 Å
NiCrO <sub>x</sub>	37 Å
SnO <sub>2</sub>	105 Å
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	185 Å

30 Además, como se explica en este documento, las dos capas de nitruro de silicio inferiores (Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) (que se dopan con Al en este Ejemplo) son preferentemente no estequiométricas y ricas en Si. Como se ha explicado anteriormente, se ha descubierto que el uso de una combinación de una capa que incluye nitruro de silicio rica en Si y una capa que incluye óxido de zinc (p. ej., ZnAlO<sub>x</sub>) debajo de una capa que comprende plata permite que la plata se deposite de manera que hace que se reduzca su resistencia laminar (lo que es deseable) en comparación a si hubiese otros

materiales debajo de la plata. En ciertas formas de realización de ejemplo, la(s) capa(s) que incluye(n) nitruro de silicio ricas en Si (SixNy) permite(n) que la relación  $T_{vis}/R_s$  aumente considerablemente después del HT.

5 A continuación se presenta el proceso de pulverización catódica utilizado en la formación del artículo recubierto del Ejemplo 1, con una velocidad lineal de 5,0 m/min en una máquina de recubrimiento de vidrio plano Terra-G. A continuación, Ar, O y N se refieren a los flujos de gas respectivos de estos gases en la máquina de recubrimiento en unidades de sccm. La presión está en unidades de hPa. Voltios se refiere a los voltios en el cátodo. Las dianas de plata y NiCr eran dianas planas, las dianas de Sn eran Twin-Mags, las dianas de ZnAl eran Twin-PLs, la diana de Ti era una diana de cerámica de Ti DCM, y las dianas de SiAl eran DCMs. Potencia indica el punto de ajuste de potencia. Para los cátodos K11 y K12, la relación entre el flujo de gas reactivo y la potencia era de aproximadamente 4,43 ml/kW. Además, las configuraciones  $\lambda$  de la máquina de recubrimiento fueron los siguientes: K15-174; K28-184; and K29-181.

Tabla 8: Procesamiento por Pulverización Catódica – Ejemplo 1

Cátodo	Diana	Potencia (kW)	Ar	O	N	Presión	Voltios
K05	Ti	15	350	25	0	1,88E-03	242,5
K09	Sn	7	250	380	50	2,31E-03	251,8
K11	SiAl	40	350	0	277	2,71E-03	242,5
K12	SiAl	40	350	0	277	1,75E-03	251,8
K15	ZnAl	51,3	250	525	0	1,99E-03	279,9
K21	Ag	8,0	150	0	0	1,27E-03	388,6
K25	NiCr	18,3	250	150	0	1,44E-03	510,1
K28	Sn	29,6	250	491	350	2,23E-03	260,7
K29	Sn	31,2	250	501	350	2,21E-03	257,2
K39	Sn	33,5	250	533	350	2,27E-03	268,2
K40	Sn	32,4	250	503	350	2,36E-03	256,7
K41	Sn	32,2	250	523	350	2,53E-03	267,0
K43	SiAl	65,0	350	0	371	2,05E-03	291,5
K46	ZnAl	43,5	250	545	0	1,49E-03	238,5
K49-b	Ag	9,5	150	0	0	1,32E-03	474,1
K50	NiCr	17,5	250	150	0	1,32E-03	498,7
K54	Sn	46,2	250	653	350	2,12E-03	311,0
K59	SiAl	69,0	350	0	514	2,78E-03	293,7
K60	SiAl	69,0	350	0	514	3,12E-03	336,0

15 Después de ser depositado por pulverización catódica sobre el sustrato de vidrio, el Ejemplo 1 tenía las siguientes características de ejemplo después de someterse a HT junto con otra placa de vidrio, separada por polvo, en un horno convencional (HT en el horno con ocho zonas de calor del elemento (479, 520, 540, 590, 620, 655, 660, 665 grados C respectivamente, velocidad de línea 28 cm/minuto):

Tabla 9: Características del Ejemplo 1 (Monolítico – HT)

Característica	Ejemplo 1
Trans. Visible (Y)	79,58%
(III. D65, 10 grad.):	
a*	-1,12
b*	0,58
L*	91,50
$\Delta E^*_t$	aprox. 4-5
Refl. Lado de Vidrio (RY)(III. D65, 10 grad.):	6,86%
a*	-2,77
b*	7,65
L*	31,48
$\Delta E^*_t$	aprox. 2-3
Refl. Lado de Película (FY)(III. D65, 10 grad.):	6,38%
a*	-9,14
b*	9,87
L*	30,36
$R_s$ (ohms/cuadrado):	2,5
$T_{vis}/R_s$ (post-HT)	31,83
Turbidez transmisiva:	0,19

20 A continuación se laminó el artículo recubierto del Ejemplo 1 a otra lámina de vidrio (p. ej., a través de aceite de índice o PVB) para formar un parabrisas laminado. El parabrisas laminado tenía las siguientes características. El

laminado era como se muestra en la Fig. 3, con el recubrimiento en la superficie #3 (es decir, sobre la lámina de vidrio interior). Las mediciones de medida del "lado de película" en la Tabla 10 son como se ven desde lo que sería el exterior de vehículo, mientras que las mediciones del "lado de vidrio" son como se ven desde lo que sería el interior de vehículo, puesto que el recubrimiento está en la superficie #3 del laminado en este ejemplo.

5

Tabla 10: Características de Ejemplo 1 (Laminado – HT)

Característica	Ejemplo 1
Lta (Tvis) (III. A, 2 grad.)	76,0%
Trans. Visible (Y) (III. D65, 10 grad.):	76,15%
a*	-2,33
b*	2,63
L*	89,93
Refl. Lado de Vidrio (RY)(III. D65, 10 grad.):	9,02%
a*	-2,60
b*	-5,21
L*	36,02
Refl. Lado de Película (FY)(III. D65, 10 grad.):	8,63%
a*	-2,40
b*	-6,30
L*	35,26
Turbidez transmisiva:	0,31
R <sub>solar</sub> (ISO 9050):	27,5
T <sub>solar</sub> :	45,0

Además de las ventajas presentadas anteriormente, se ha descubierto sorprendentemente e inesperadamente que los artículos recubiertos de acuerdo con ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención han mejorado la tratabilidad térmica en comparación con otros recubrimientos conocidos. Por ejemplo, se ha descubierto sorprendentemente que los artículos recubiertos de acuerdo con ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención pueden exponerse a aproximadamente 650 grados C de tratamiento térmico en un horno de caja durante 12 minutos sin sufrir una pérdida de transmisión visible superior al 2% o delaminación. En otras palabras, cuando el artículo recubierto (por lo general en forma monolítica) se expone a aproximadamente 650 grados C de tratamiento térmico durante 12 minutos, el artículo recubierto conserva por lo menos el 98% de su transmisión visible anterior al tratamiento térmico. Esta temperatura y tiempo se utilizan como referencia(s) en este documento, y no pretenden ser limitativos; utilizándose estos valores para ilustrar la mayor tratabilidad térmica (o mayor estabilidad térmica) de ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención.

Como ejemplo de tratamiento térmico, el artículo recubierto puede tratarse térmicamente al mismo tiempo que otra placa de vidrio, estando ambas placas separadas entre sí en el horno por un material en polvo conocido. Durante tal tratamiento térmico, el artículo recubierto puede colocarse en el horno para estar separado de otra placa de vidrio mediante un polvo conocido como Separol. De esta manera, puede verse que la estabilidad térmica puede mejorarse considerablemente de acuerdo con ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención.

Ciertos términos se utilizan predominantemente en la técnica del recubrimiento de vidrio, especialmente cuando se definen las propiedades y las características de gestión solar del vidrio recubierto. Tales términos se utilizan en este documento de acuerdo con su significado conocido (a menos que se indique expresamente lo contrario). Por ejemplo, las expresiones "tratamiento térmico" y "tratar térmicamente" tal como se utilizan en este documento significan calentar el artículo a una temperatura suficiente para lograr el templado térmico, el doblado, y/o el fortalecimiento por calor del artículo que incluye vidrio. Esta definición incluye, por ejemplo, calentar un artículo recubierto en un horno a una temperatura de por lo menos aproximadamente 580 ó 600 grados C durante un período suficiente para permitir el templado, doblado, y/o fortalecimiento por calor, y también incluye la mencionada prueba de estabilidad térmica a aproximadamente 650 grados C. En algunos casos, el HT puede ser de por lo menos aproximadamente 4 ó 5 minutos, o más.

La turbidez es una dispersión de energía, un porcentaje de energía perdida a medida que se dispersa. La turbidez puede medirse, por ejemplo, mediante un medidor de turbidez de transmisión Gardner BYK como entenderán los expertos en la técnica.

Aunque la invención ha sido descrita en relación con lo que se considera actualmente la forma de realización más práctica y preferente, debe entenderse que la invención no debe limitarse a la forma de realización divulgada, sino que por el contrario, pretende cubrir diversas modificaciones y configuraciones equivalentes incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Por ejemplo, y sin limitación, pueden utilizarse pilas de plata simples en ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención, en vez de las pilas de plata dobles ilustradas.

## REIVINDICACIONES

- 5
1. Un artículo recubierto que incluye un recubrimiento multicapa soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el recubrimiento multicapa, del sustrato de vidrio hacia el exterior:
- una capa que comprende óxido de titanio;  
 una capa que comprende óxido de estaño situada por encima de y en contacto con la capa que comprende óxido de titanio;  
 10 una capa que comprende nitruro de silicio situada por encima de y en contacto con la capa que comprende óxido de estaño;  
 una capa de contacto;  
 una capa que comprende plata situada por encima de y en contacto con la capa de contacto;  
 una capa dieléctrica que comprende un óxido metálico;  
 15 otra capa que comprende plata; y  
 otra capa dieléctrica.
2. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto se trata térmicamente y tiene una relación  $T_{vis}/R_s$  de por lo menos 25 después del tratamiento térmico (donde  $T_{vis}$  es transmisión visible (%) y  $R_s$  es resistencia laminar del recubrimiento en unidades de ohms/cuadrado) y un valor  $\Delta E^*$  (transmisivo y/o reflectante del lado de vidrio) igual o inferior a aproximadamente 8 debido al tratamiento térmico.
- 20 3. El artículo recubierto de la reivindicación 2, en el que el artículo recubierto tiene una relación  $T_{vis}/R_s$  de por lo menos 30 después del tratamiento térmico.
- 25 4. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende óxido de titanio se encuentra directamente sobre el sustrato de vidrio para estar en contacto con el sustrato de vidrio.
5. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa de contacto comprende óxido de zinc.
- 30 6. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende nitruro de silicio es rica en Si y tiene un índice de refracción "n" de por lo menos 2,10.
7. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende nitruro de silicio es rica en Si y tiene un índice de refracción "n" de 2,15 a 2,25.
- 35 8. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto comprende un parabrisas de vehículo laminado.
9. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende óxido de titanio es de 20 a 100 Å de espesor, la capa que comprende óxido de estaño es de 20 a 100 Å de espesor, y la capa que comprende nitruro de silicio es de 50 a 450 Å de espesor.
- 40 10. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto tiene una resistencia laminar ( $R_s$ ) igual o inferior a 4,0.
- 45 11. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto se trata térmicamente y tiene un valor  $\Delta E^*$  (transmisivo y/o reflectante del lado de vidrio) igual o inferior a aproximadamente 5 debido al tratamiento térmico.
- 50 12. El artículo recubierto de la reivindicación 11, en el que el artículo recubierto tiene un valor  $\Delta E^*$  (transmisivo y/o reflectante del lado de vidrio) igual o inferior a aproximadamente 4 debido al tratamiento térmico.
- 55 13. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que un espesor combinado global de la capa que comprende óxido de titanio, la capa que comprende óxido de estaño y la capa que comprende nitruro de silicio no es superior a 400 Å.
- 60 14. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que un espesor combinado global de la capa que comprende óxido de titanio, la capa que comprende óxido de estaño y la capa que comprende nitruro de silicio no es superior a 350 Å.
15. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que dicha capa que comprende nitruro de silicio es rica en Si y comprende  $Si_xN_y$ , donde x/y es de 0,8 a 1,0.
- 65 16. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto es un parabrisas de vehículo laminado y se trata térmicamente.

- 5
17. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa de contacto que comprende óxido de zinc, y en el que por lo menos una de la capa que comprende nitruro de silicio y la capa que comprende óxido de zinc incluye adicionalmente aluminio u otro(s) metal(es).
- 10
18. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto incluye las siguientes capas del sustrato de vidrio hacia el exterior:
- 15
- la capa que comprende óxido de titanio;  
 la capa que comprende óxido de estaño;  
 la capa que comprende nitruro de silicio;  
 la capa de contacto, en la que la capa de contacto comprende óxido de zinc y se encuentra directamente sobre y en contacto con la capa que comprende nitruro de silicio;  
 la capa que comprende plata situada sobre y en contacto con la capa de contacto que comprende óxido de zinc;  
 una capa que comprende por lo menos un óxido metálico;  
 una capa dieléctrica que comprende óxido de estaño;  
 una capa dieléctrica que comprende nitruro de silicio;  
 una capa que comprende óxido de zinc;  
 otra capa que comprende plata;  
 una capa dieléctrica que comprende un óxido metálico; y  
 otra capa dieléctrica que comprende nitruro de silicio.
- 20
19. El artículo recubierto según la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto comprende un parabrisas de vehículo laminado y tiene un valor de turbidez transmisiva no superior a 0,4.
- 25
20. El artículo recubierto según la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto comprende un parabrisas de vehículo laminado y tiene un valor de turbidez transmisiva no superior a 0,35, y un valor solar total (TS) no superior a 46.
- 30
21. El artículo recubierto según la reivindicación 1, en el que la capa que comprende óxido de estaño comprende adicionalmente de 2 a 25% de nitrógeno.
- 35
22. El artículo recubierto de la reivindicación 1, **caracterizado porque** cuando el artículo recubierto se expone a aproximadamente 650 grados C de tratamiento térmico durante 12 minutos el artículo recubierto conserva por lo menos el 98% de su transmisión visible anterior al tratamiento térmico.
- 40
23. Un artículo recubierto termotratable que incluye un recubrimiento multicapa soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el recubrimiento multicapa:
- 45
- una capa que comprende óxido de estaño situada directamente entre y en contacto con cada una de una capa que comprende óxido de titanio y una capa que comprende nitruro de silicio;  
 por lo menos una capa que comprende plata situada sobre la capa que comprende óxido de estaño; y  
 cuando el artículo recubierto se expone a aproximadamente 650 grados C de tratamiento térmico durante 12 minutos como referencia, el artículo recubierto conserva por lo menos el 98% de su transmisión visible anterior al tratamiento térmico.
- 50
24. El artículo recubierto de la reivindicación 23, en el que el artículo recubierto se trata térmicamente y tiene una relación  $T_{vis}/R_s$  de por lo menos 25 después del tratamiento térmico (donde  $T_{vis}$  es transmisión visible (%) y  $R_s$  es resistencia laminar del recubrimiento en unidades de ohms/cuadrado) y un valor  $\Delta E^*$  (transmisivo y/o reflectante del lado de vidrio) igual o inferior a aproximadamente 8 debido al tratamiento térmico.
- 55
25. El artículo recubierto de la reivindicación 23, en el que el artículo recubierto tiene una relación  $T_{vis}/R_s$  de por lo menos 30 después del tratamiento térmico.
- 60
26. El artículo recubierto de la reivindicación 23, en el que el artículo recubierto es un parabrisas de vehículo laminado y tratado térmicamente.
27. El artículo recubierto de la reivindicación 23, en el que la capa que comprende nitruro de silicio es rica en Si y tiene un índice de refracción "n" de 2,15 a 2,25.

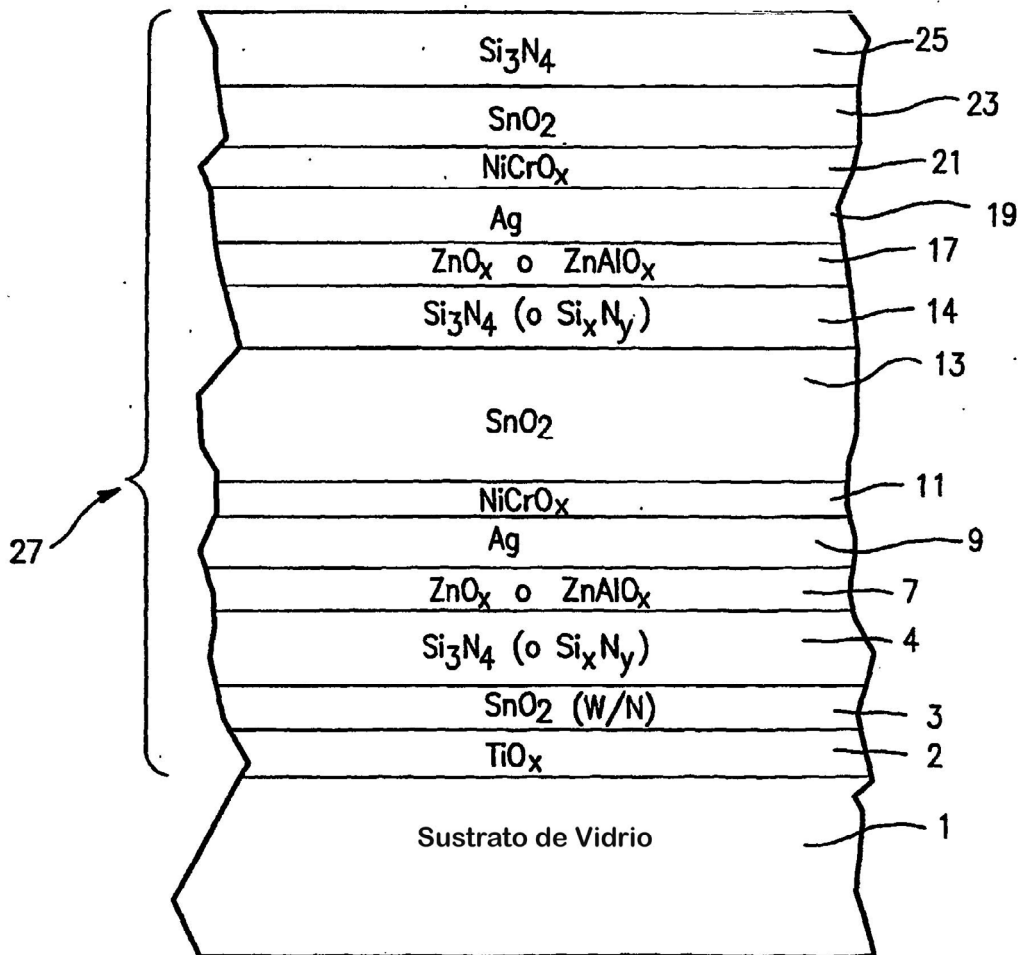


Fig. 1

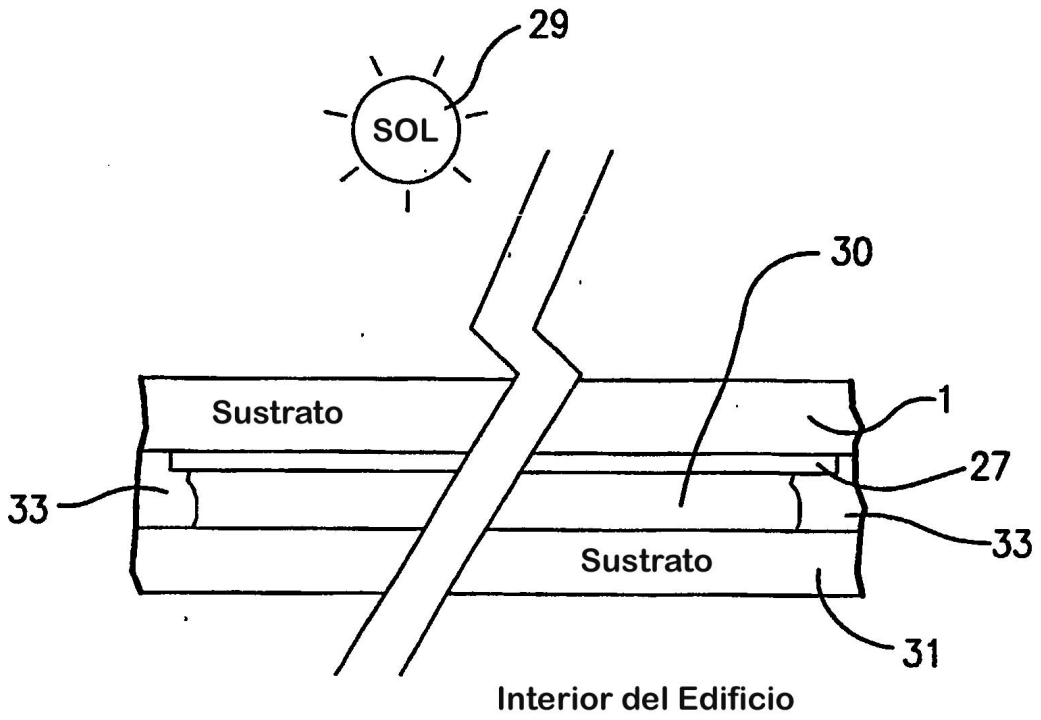


Fig. 2

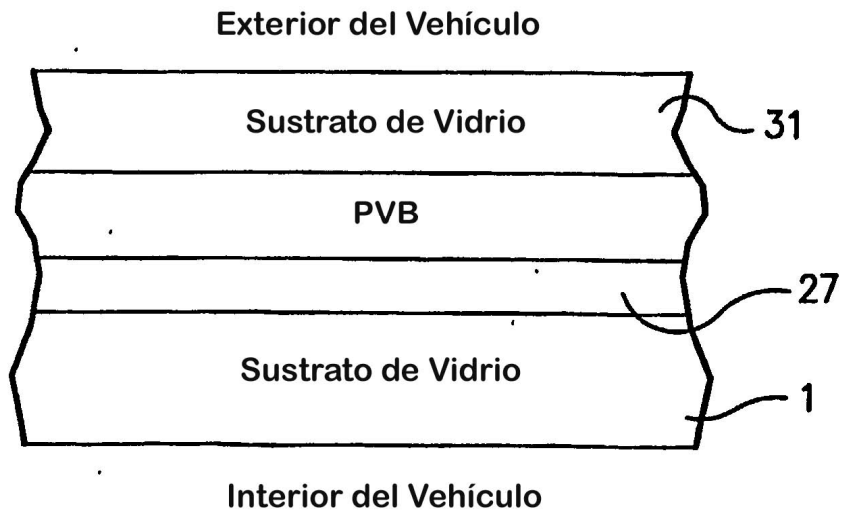


Fig. 2