

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 024**

51 Int. Cl.:
C03C 17/36 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **00939609 .4**
96 Fecha de presentación: **06.06.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1194385**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.04.2002**

54 Título: **CAPAS PROTECTORAS PARA ARTÍCULO RECUBIERTO POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA.**

30 Prioridad:
16.06.1999 US 334193

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.01.2012

73 Titular/es:
PPG INDUSTRIES OHIO, INC.
3800 WEST 143RD STREET
CLEVELAND, OH 44111, US

72 Inventor/es:
O'SHAUGHNESSY, Dennis, J.

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 372 024 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).

DESCRIPCION

Capas protectoras para artículo recubierto por pulverización catódica

La presente invención se refiere, en general, a capas protectoras para artículos recubiertos por pulverización catódica tales como vidrios o productos transparentes recubiertos o no recubiertos. Dichos artículos con las capas protectoras son transportables, térmicamente tratables, pueden tener recubrimiento o recubrimientos de baja capacidad de emisión. La invención se refiere igualmente a los artículos recubiertos y al uso de los artículos recubiertos.

La Patente de EE.UU. No. 4610.771 ("P.E.U.N.'771") divulga una película de óxido metálico pulverizada catódicamente antireflectante depositada usando un objeto de aleación de cinc/estaño. La P.E.U.N.'771 en la columna 3, línea 26, a la columna 4, línea 12, expone el uso de del objeto de aleación para depositar una película de estannato de cinc que tiene, en general, óxidos de cinc y de estaño preferiblemente en proporciones de 10 a 90 por ciento de cinc y 90 a 10 por ciento de estaño.

Aunque el objeto de aleación de cinc/estaño en la P.E.U.N.'771 para depositar la película de estannato de cinc es aceptable, tiene limitaciones. Más particularmente, en un recubrimiento de baja emisión, tal como el del tipo descrito en la P.E.U.N.'771, sobre la película de estannato de cinc se deposita una capa o película de metal reflectante infrarroja, por ejemplo, plata. Una película de plata depositada sobre una película de estannato de cinc pulverizada catódicamente tiene una resistividad eléctrica superior y una capacidad de emisión superior a una película de plata depositada sobre una película o capa de óxido de cinc pulverizada catódicamente. Más particularmente, la Patente de EE.UU. No. 5.821.001 (P.E.U.N.'001") divulga una película de plata depositada sobre una película de óxido de cinc; los átomos de la película de plata se depositan en una forma caracterizada por una baja resistividad eléctrica que proporciona a la película de plata una baja capacidad de emisión. Durante el depósito de la película de óxido de cinc, los parámetros del proceso se seleccionan con el fin de depositar una capa de óxido de cinc con una adecuada cristalinidad o un crecimiento cristalino preferencial de manera que afecte favorablemente la deposición de los átomos de plata de la película de plata.

La pulverización catódica de cinc en una atmósfera reactiva, por ejemplo, oxígeno, con el fin de proporcionar una película de óxido de cinc sobre la cual se deposite una película de plata que tenga baja resistividad eléctrica, tiene inconvenientes. Por ejemplo, es difícil pulverizar catódicamente de manera reactiva un objeto de cinc puro, es decir, un objeto de aproximadamente 100% de cinc metal, en una atmósfera reactiva tal como oxígeno, por razones expuesta con mayor detalle más adelante.

La P.E.U.N.'001 divulga igualmente una película de baja capacidad de emisión térmicamente tratable. El espesor de las capas de imprimador, por ejemplo, películas de titanio, puede incrementarse para proporcionar durabilidad mecánica incrementada, es decir, mejor resistencia al cizallado. El ensayo de resistencia al cizallado consiste en la aplicación de 20 golpes sucesivos de un paño humedecido con agua desionizada contra la superficie recubierta de vidrio, seguido del examen visual del área ensayada. Dependiendo del aspecto del área ensayada, se asignan grados de letras de D-, D, D+...A, A+ al recubrimiento; a continuación, para análisis numérico, se realizan asignaciones de 5 a D-, 10 a D, 55 a A, y 60 a A+. Si un recubrimiento no muestra signos de cizallado, ni incluso rayas escasamente visibles, en ese caso, recibe una puntuación máxima de 60. Los recubrimientos que muestran cizallado uniforme y deslaminación en cualquier intercara del recubrimiento multicapa dentro del área de ensayo, reciben una puntuación fallida de cero. Otros valores de comportamiento reciben puntuaciones intermedias. Este procedimiento de caracterización de duración del recubrimiento se ha encontrado que se relaciona bien con el entorno de comportamiento del recubrimiento. El inconveniente con el uso de capas de imprimador espesas, es que el recubrimiento se apila después de calentamiento; por ejemplo, en las operaciones de templado del vidrio o plegado del vidrio, es probable que tenga un aspecto opalescente cuando se observa usando un ensayo de opalescencia con luz brillante focalizada, en cámara oscura. En el ensayo de opalescencia con luz brillante focalizada, en cámara oscura, la muestra recubierta se observa por reflexión en una cámara oscura a diversos ángulos de observación con relación a un punto de luz, con el fin de encontrar la geometría que proporciona el máximo de dispersión de luz, o, en otras palabras, opalescencia, posible procedente del recubrimiento.

Si no existe geometría que pueda hacer observable la opalescencia, se asigna a la muestra una puntuación de A+. Muy pocas muestras reciben la D-. Para fines de análisis numérico, a los grados de letras se asignan valores de 5 a 60, tal como se ha descrito anteriormente para el ensayo de cizallado. Una opalescencia inferior corresponde a valores numéricos superiores.

El Documento EP-A-803 481 se refiere a artículos recubiertos de baja capacidad de emisión, alta transmitancia, en los que un sustrato transparente está recubierto con un recubrimiento multicapa apilado que incluye una sobrecapa dura protectora de óxido de titanio.

A partir del Documento GB-A-2 311 540 se conoce una lámina recubierta para uso en un conjunto laminado que tiene un alto nivel de transmisión luminosa y una baja transmisión de energía. El sustrato multi-recubierto de cinco capas tiene capas procedentes de materiales específicos dentro de límites de espesor específicos y relaciones específicas en el espesor respectivo de ciertas capas. Se divulga que el aplicar una capa protectora que protege al recubrimiento apilado y proporciona duración química y/o mecánica mejorada con poco o nulo cambio consiguiente

de sus propiedades ópticas. Como materiales protectores se mencionan óxidos, nitruros y oxinitruros de silicio y SiO₂. Como materiales de sacrificio para la capa del metal reflector se divulga titanio y cinc.

5 El Documento US-A-4.902.580 divulga artículos recubiertos multicapa que son recubrimientos que tienen alta transmitancia en el intervalo de longitud de onda visible, de baja capacidad de emisión. Se divulga una sobrecapa protectora preparada a partir de aleaciones de hierro o níquel, titanio, óxido de titanio.

El Documento US-A-5.059.295 se refiere a un procedimiento de obtención de ventanas de baja capacidad de emisión. Con respecto a la sobrecapa protectora se divulga el uso de aleaciones de hierro o níquel y de titanio/óxido de titanio.

10 El Documento WO 99/58763, que es un documento bajo el Artículo 54(3) EPC, se refiere a unos artículos recubiertos multicapa que tienen alta transmitancia en el intervalo de longitud de onda visible y baja capacidad de emisión. Para proporcionar durabilidad química y mecánica al recubrimiento apilado se aplica una sobrecapa protectora. Como materiales útiles se divulgan titanio, dióxido de titanio, óxido de silicio, dióxido de silicio, nitruro de silicio y aluminio. Si se desea, puede usarse más de una película protectora.

15 Tal como puede ser apreciado por los expertos en la técnica de obtención de recubrimientos por pulverización catódica, sería ventajoso proporcionar un objeto de cinc que pueda ser pulverizado catódicamente en una atmósfera reactiva sin los inconvenientes de los objetos de cinc actualmente disponibles y proporcionar artículos recubiertos de baja capacidad de emisión que tengan durabilidad mecánica, de manera que el artículo recubierto pueda ser transportado y posteriormente calentado sin que el recubrimiento calentado tenga opalescencia.

20 El objetivo anteriormente mencionado se alcanza mediante un artículo recubierto de acuerdo con la presente invención, comprendiendo el artículo recubierto:

(i) un sustrato;

(ii) una primera capa dieléctrica depositada por pulverización catódica sobre el sustrato (i), comprendiendo la capa (ii):

25 (iia) una primera película de estannato de cinc depositada sobre el sustrato (i) que tiene cinc en el intervalo de por ciento en peso de igual a y superior a 10 e igual a y menor de 90, y estaño en el intervalo de por ciento en peso de igual a y menor a 90 e igual a y superior de 10, y

30 (iib) una película de potenciación eléctrica depositada sobre la película de estannato de cinc (iia), estando la película de potenciación eléctrica seleccionada entre el grupo de películas que consisten en una película de óxido de cinc, óxido de estaño pulverizada catódicamente depositada a partir de un objeto que tiene desde 0,5 hasta 9,5 por ciento en peso de estaño y desde 99,5 hasta 90,5 por ciento en peso de cinc y una segunda película de estannato de cinc, en la que la composición de la primera película de estannato de cinc (ia) es al menos aproximadamente 5 por ciento en peso diferente de la composición de la segunda película de estannato de cinc, y

(iii) al menos una capa reflectante infrarroja sobre la primera capa dieléctrica (ii);

35 (iv) opcionalmente, una primera capa de imprimador de metal sobre la primera capa reflectante infrarroja (iii);

(v) opcionalmente, una segunda capa dieléctrica sobre una primera capa de imprimador de metal (iv); y

40 (vi) al menos una capa protectora que consiste en dos películas, en la que una película está seleccionada entre metales o silicio y la otra película está seleccionada entre metal-oxi- o sílice-oxi-materiales, en la que una de las películas se deposita primeramente con la otra película depositada sobre la primera película depositada, y en la que el metal es el mismo o diferente y está seleccionado entre titanio, circonio, niobio, tantalio, cromo, níquel y aleaciones de los mismos, y en la que los oxi-materiales están seleccionados entre óxidos de titanio, oxinitruro de titanio, óxidos de circonio, oxinitruro de circonio, óxidos de niobio, oxinitruro de niobio, óxidos de tantalio, oxinitruros de tantalio, óxidos crómicos, oxinitruro crómico, óxido de níquel, oxinitruro de níquel, óxido de silicio, dióxido de silicio, nitruro de aluminio y silicio.

50 Se divulga un objeto de cátodo de pulverización catódica que tiene estaño preferiblemente en una cantidad superior a cero y menos de 10 por ciento en peso del peso total del material objeto, y cinc en una cantidad preferiblemente menor de 100 por ciento en peso y mayor del 90 por ciento en peso del peso total del material objeto. En lo que sigue a continuación en la presente memoria, salvo que se indique lo contrario, el término "por ciento en peso" significa el por ciento en peso del peso total del material objeto.

Tal como se usa en la presente memoria, "una película de estannato de cinc", por ejemplo, del tipo expuesto en la P.E.U.N.'771, es un óxido de una aleación de cinc y estaño. El cátodo usado está fabricado de una aleación de cinc y estaño. Una "película de óxido de cinc, óxido de estaño", es una película que tiene óxidos de estaño y cinc. El

cátodo usado para la pulverización catódica de la película de óxido de cinc, óxido de estaño está fabricado de cinc conteniendo adiciones de estaño tal como se expone detalladamente más adelante.

5 En una realización de la invención, un recubrimiento apilado tiene una película de estannato de cinc depositada sobre un sustrato de vidrio, una película de óxido de cinc, óxido de estaño depositada sobre la película de estannato de cinc; una película reflectante infrarroja, por ejemplo, plata, depositada sobre la película de óxido de cinc, óxido de estaño; una capa de imprimador, por ejemplo, una película de titanio metal, depositada sobre la película reflectante infrarroja; una película de óxido de cinc, óxido de estaño depositada sobre la película de imprimador, una película de estannato de cinc depositada sobre la película de óxido de cinc, óxido de estaño; una película reflectante infrarroja depositada sobre la película de estannato de cinc; una capa de imprimador depositada sobre la capa reflectante infrarroja; una película de óxido de cinc, óxido de estaño depositada sobre la capa de imprimador, una película de estannato de cinc depositada sobre la película de óxido de cinc, óxido de estaño; y una capa protectora. En otra realización de la invención se usa una película de óxido de cinc en lugar de la película de óxido de cinc, óxido de estaño. Cuando se usa una película de estannato de cinc en lugar de la película de óxido de cinc, óxido de estaño, las películas de estannato de cinc difieren en la composición en al menos 5 por ciento en peso. Por ejemplo, cuando una de las películas de estannato de cinc es aproximadamente de 50 por ciento en peso de cinc y 50 por ciento en peso de estaño, la otra película de estannato de cinc es de aproximadamente 10-45 ó 55-90 por ciento en peso de cinc y de 55-90 ó 45-10 por ciento en peso de estaño. En otra realización adicional de la invención, una primera película de estannato de cinc depositada es de 50 ± 10 por ciento en peso de cinc y de 50 ± 10 por ciento en peso de estaño. La segunda película de estannato de cinc depositada o sobrecapa tiene estaño igual a o superior al 10 por ciento en peso y menos del 40 por ciento en peso y, preferiblemente, 20 por ciento en peso, y tiene cinc igual a o menor del 90 por ciento en peso y superior al 60 por ciento en peso y preferiblemente 80 por ciento en peso. Se han usado películas de estannato de cinc de sobrecapa que tienen 90 por ciento en peso de cinc y 10 por ciento en peso de estaño.

25 Otro aspecto de la presente invención es la composición o películas de la capa protectora. Por supuesto, la capa protectora puede ser para cualquier apilado multi-capas con una o más capas antirreflectantes sobre un sustrato. Este apilado multi-capas tienen al menos una capa de al menos una película reflectante infrarroja que puede estar precedida sobre la cara inmediata en dirección al sustrato por una o más películas dieléctricas y/o conteniendo cinc y/o estaño y puede ser seguida sobre la cara en dirección opuesta del sustrato por una o más capas de una o más películas dieléctricas y/o conteniendo cinc y/o estaño y/o una capa de imprimador. Esto es también el tipo de apilado multi-capas para la capa protectora. Cualquier película que contenga cinc y/o estaño puede ser de óxidos de cinc o de óxidos de estaño o de estannatos de cinc del tipo de los indicados en las Patentes '771 y '001. La capa protectora es, en principio, o bien una película de metal o bien una película de silicio o una película de metal oxi-material o una película de silicio oxi-material, o ambos. La película de metal oxi-material o de silicio oxi-material es, o bien cualquiera de ellas o bien ambas, películas de óxido de metal u óxidos de silicio o películas de oxinitruro de metal u oxinitruro de silicio. Estas películas de metal, óxido de metal y oxinitruro de metal tienen uno o más metales que son el mismo o diferente de la película de metal o la película de óxido u oxinitruro de metal, en la que los metales son los metales de transición de los grupos 4, 5 y 10 de la Tabla Periódica de Elementos de acuerdo con la Revised Chemical Element Group Notation que tiene hasta 18 grupos y aleaciones de los mismos que son capaces de ser recubiertos mediante pulverización catódica. En detalle, la capa protectora se describe más adelante en relación con el artículo recubierto de acuerdo con la presente invención. Para la capa protectora, el orden puede ser película de metal y película de óxido u oxinitruro de metal, o al revés. La capa protectora puede ser la capa más externa sobre el apilado multi-capas, pero únicamente necesita estar en una posición en el apilado multi-capas en el cual pueda llevar a cabo la función protectora para proporcionar alguna durabilidad química y/o mecánica al apilado multi-capas. Por ello, si se desea, puede existir una capa o películas de recubrimiento adicionales sobre la capa protectora.

45 El apilado de recubrimiento descrito anteriormente tiene durabilidad mecánica y química. Los recubrimientos de la presente invención además de tener durabilidad mecánica y química que les hacen ser aceptables para el transporte, pueden ser térmicamente tratados con el recubrimiento térmicamente tratado que tiene opalescencia reducida. La reducción en la opalescencia después del calentamiento se logra mediante la selección de los espesores del imprimador de metal, lo cual se expone más adelante. El procedimiento para la determinación de la opalescencia se expone más adelante. Tal como se usa en la presente invención, una reducción en la opalescencia es un incremento numérico de aproximadamente 10. Una ventaja de los recubrimientos de la presente invención es que puede depositarse un recubrimiento de la invención sobre un sustrato, el sustrato recubierto transportarse a una instalación de fabricación en la que el sustrato recubierto es térmicamente tratado, por ejemplo, calentado a una temperatura de hasta aproximadamente 732°C . El recubrimiento de la invención tiene aplicación particular en la obtención de parabrisas de automoción de control solar. Las láminas de vidrio que tienen un recubrimiento de baja capacidad de emisión de la invención son recubiertas en una instalación y, a continuación, transportadas a otra instalación en la que la lámina de vidrio recubierta es procesada, por ejemplo, en un parabrisas de automóvil.

60 Para una completa apreciación de las diversas realizaciones de la invención, las realizaciones se expondrán por separado y, posteriormente, se combinarán. La primera realización de la invención a exponer es el uso de un cátodo de cinc que tiene bajas cantidades de estaño con el fin de mejorar la deposición de películas de óxido de cinc y los beneficios de una película de óxido de cinc que tiene bajas cantidades de estaño.

A continuación se expondrán las realizaciones de la invención relativas al objeto de pulverización catódica de cinc que tiene bajas cantidades de estaño y a un procedimiento de pulverización catódica de forma reactiva tal como objetos de cinc para depositar por pulverización catódica una película de óxido de cinc, óxido de estaño. Tal como se apreciará, la invención contempla el uso del objeto de la presente invención para depositar una película de óxido de cinc, óxido de estaño sobre o debajo de una película reflectante infrarroja, por ejemplo, películas de oro, plata, aluminio, otros metales, por ejemplo, películas de imprimador tales como un metal de titanio, o películas de productos cerámicos, u otras películas dieléctricas.

La pulverización catódica del cátodo objeto en una realización de la invención, tiene más de cero por ciento en peso y menos de 10 por ciento en peso de estaño, y menos de 100 por ciento en peso y más de 90 por ciento en peso de cinc para mejorar la capacidad de emisión de una película reflectante infrarroja, por ejemplo, una película de plata, depositada sobre la película de óxido de cinc, óxido de estaño y para mejorar la pulverización catódica del cátodo objeto de cinc que tiene bajas cantidades de estaño. El cátodo objeto de la presente invención puede igualmente definirse como que tiene más de 0 y menos de 10 por ciento en peso de estaño, siendo la mayor parte del resto cinc, o que tiene menos de 100 por ciento en peso y más de 90 por ciento en peso de cinc, siendo la mayor parte del resto estaño. Antes de la exposición de esta realización de la invención, se exponen los inconvenientes y/o limitaciones de la pulverización catódica de manera reactiva de un cátodo objeto de cinc sin estaño y las limitaciones de las películas de óxido de cinc depositadas usando dichos cátodos, para una mejor apreciación de la invención.

Típicamente un metal objeto es pulverizado catódicamente de manera reactiva en un gas tal como oxígeno, o una mezcla de oxígeno con otros gases tales como nitrógeno, argón o helio. La pulverización catódica en una mezcla de gases da como resultado una mayor velocidad de pulverización catódica para un procedimiento estable, pero requiere más control para mantener la estabilidad del procedimiento, por ejemplo, requiere el control de la velocidad de flujo de dos gases. Debido a la mayor velocidad de pulverización catódica, se prefiere pulverizar catódicamente en una mezcla de gas en lugar de una mezcla de oxígeno solamente. En ambos casos, el recubrimiento resultante es un óxido de metal, por ejemplo, óxido de cinc cuando se usa un objeto de cinc.

El óxido de cinc es un material dieléctrico común que se usa como una película de alto índice de refracción en apilados de recubrimientos que tienen baja capacidad de emisión. En la industria de vidrio plano, estos recubrimientos se aplican usualmente mediante recubridores de vacío horizontales usando alta cantidad de energía suministrada a partir de una fuente directa de corriente para dar energía a los cátodos que pulverizan catódicamente capas sobre los substratos de vidrio. La mayor velocidad de paso del recubridor requiere mayores densidades de energía al cátodo objeto. Esto, a su vez, incrementa la tendencia a que los objetos formen arcos, particularmente durante la pulverización catódica reactiva.

Durante la pulverización catódica reactiva, la frecuencia de la formación de arco del cátodo objeto de cinc se incrementa con el tiempo, y se acumulan restos en forma de polvo y copos sobre la superficie objeto y las áreas adyacentes. Los restos en la forma de polvos, copos y salpicaduras caen eventualmente sobre el substrato a recubrir dando como resultado un producto recubierto inaceptable. Adicionalmente, la formación del arco se incrementa hasta un punto tal que el procedimiento se vuelve inestable. Además, ciertas áreas de la superficie objeto tienen una tendencia a ennegrecer con el tiempo. Estas áreas ennegrecidas son no conductoras, limitando, de esta forma, la velocidad de pulverización catódica y conduciendo a la no uniformidad en el recubrimiento.

La formación de arco y la acumulación de restos pueden reducirse hasta cierto punto mediante la limpieza periódica del pulverizador catódico, tal como es sabido por los expertos en la técnica del recubrimiento mediante pulverización catódica. Una técnica para la limpieza de los pulverizadores catódicos es periódicamente pulverizar catódicamente los objetos durante un cierto periodo de tiempo en un gas inerte, tal como argón o helio, lo cual pulveriza catódicamente el objeto como un metal. La limpieza del pulverizador catódicamente elimina hasta cierto grado la acumulación de óxido sobre la superficie objeto que causa la formación del arco. Las áreas de color negro sobre el objeto no pueden reducirse mediante la limpieza del pulverizador catódico. Sin embargo, los restos y la formación de arco, degradan continuamente el objeto, y después de un periodo de tiempo, se incrementa el tiempo de parada del recubridor y, en consecuencia, existe menos tiempo de producción para el recubridor. Los objetos de cinc debido a su tendencia a formar arco frecuentemente durante la pulverización catódica son difíciles de limpiar el pulverizador catódico y requieren una frecuencia de limpieza mayor y más frecuente.

En la práctica de la invención, se agrega estaño a un objeto de cinc para reducir, si es que no se eliminan, los anteriores inconvenientes, por ejemplo, reducir la cantidad de restos de copos, reducir la acumulación de polvo sobre el objeto, minimizar la formación de arco, y minimizar, si es que no se elimina, el ennegrecimiento de las áreas superficiales del objeto. La cantidad de restos y la degradación del objeto de cinc de la presente invención es considerablemente menor con el tiempo que para un objeto de cinc puro. Como un resultado de ello, se requiere una limpieza del objeto menos periódica con menor duración de la limpieza en un gas inerte.

Tal como anteriormente se ha expuesto, la P.E.U.N.'771 divulga un objeto de aleación de cinc-estaño para depositar una película de estannato de cinc, es decir, un óxido de una aleación de cinc-estaño que tiene 10 a 90 por ciento en peso de cinc y 90-10 por ciento en peso de estaño. El cátodo objeto de aleación de cinc-estaño de la P.E.U.N.'771 proporciona una película de estannato de cinc que tiene mejor durabilidad química que una película de óxido de cinc. Además, el cátodo objeto de aleación de cinc-estaño tiene menor formación de arco y mínima acumulación de

restos, por ejemplo, no existe una acumulación medible de polvo. Tal como es bien conocido en la técnica del recubrimiento por pulverización catódica, las películas de óxido de cinc se disuelven fácilmente en soluciones ácidas y básicas; las películas de estannato de cinc tiene solubilidad reducida en ácidos o bases.

5 Aunque las propiedades de la película de óxido de cinc, óxido de estaño de la presente invención no han sido estudiadas con gran detalle, se estima que ocurrirá lo siguiente. Conforme el estaño se aproxima el cero por ciento en peso, la durabilidad química de la película depositada disminuye, y los problemas asociados con la pulverización catódica de un objeto de cinc en una atmósfera reactiva aumentan. Conforme el por ciento en peso del estaño se aproxima a diez, la durabilidad química de la película de óxido de cinc aumenta, y los problemas asociados con la pulverización catódica de un objeto de cinc en una atmósfera reactiva disminuyen. La resistividad eléctrica de una
10 película de plata depositada sobre la película de óxido de cinc, óxido de estaño se espera que sea similar a una película de plata depositada sobre una película de óxido de cinc. En la práctica de esta realización de la invención, un objeto de cinc que tenga cinc superior a cero y menor de diez por ciento en peso es un intervalo usable; 0,5 a 9,5 por ciento en peso de estaño es un intervalo práctico; 4 a 8,5 por ciento en peso de estaño es un intervalo preferido, y 5 a 9,5 por ciento en peso de de estaño es un intervalo más preferido. El por ciento en peso de estaño y cinc en
15 una película de óxido de cinc, óxido de estaño se espera que sea similar al por ciento en peso de cinc y estaño en el objeto.

Tal como puede apreciarse ahora, conforme el por ciento en peso de estaño en el cátodo de cinc aumenta, la durabilidad química de la película depositada se espera que aumente. Además, la estructura cristalina de la película de
20 óxido de cinc que tiene estaño en por cientos en peso mayores de cero y menores de diez, es similar, si es que no es idéntica, a la estructura cristalina de la película de óxido de cinc que tiene cero por ciento en peso de estaño. Además, una película de estannato de cinc que tenga 60-90 por ciento en peso de cinc y 10-40 por ciento en peso de estaño, tiene estructuras cristalinas similares al óxido de cinc. En consecuencia, es de esperar que la capacidad de emisión de la película de plata depositada sobre una película de óxido de cinc será similar a una película de plata depositada sobre una película de estannato de cinc que tenga 60-90 por ciento en peso de cinc y 10-40 por ciento
25 en peso de estaño. A valores menores de 60 por ciento en peso de cinc, la estructura cristalina comienza a cambiar y la capacidad de emisión y resistividad comienza a aumentar. La Microscopía Electrónica de Transmisión muestra un patrón de difracción de electrones de óxido de cinc débil para una película de estannato de cinc que tiene 66 por ciento en peso de cinc y 34 por ciento en peso de estaño, y una estructura amorfa para una película de estannato de cinc que tiene 47 por ciento en peso de cinc y 53 por ciento en peso de estaño.

30 Los artículos recubiertos divulgados en la P.E.U.N.'001 y La Solicitud de Patente de E.E.U.U. No. de Serie 09/023.746 presentada el 13 de Febrero de 1998, a nombre de Mehran Arbab, Russell C. Criss, Gary J. Marietti y Paul A. Medwick para "Artículos recubiertos" (denominada en la presente memoria en adelante como "S.P.E.U.No. 09/023.746") pueden llevar a la práctica esta realización de la presente invención, que incluye pero sin limitarse a ella, la pulverización catódica de un cátodo objeto que tiene 92 por ciento en peso de cinc y 8 por ciento en peso de
35 estaño, en una atmósfera que tiene más del 75% de oxígeno y el resto argón. Además, se espera minimizar, si es que no se eliminan, los problemas expuestos anteriormente asociados con la pulverización catódica de un objeto de cinc.

A continuación, la exposición se dirigirá a la mejora de la durabilidad química del recubrimiento apilado, la reducción de opalescencia del recubrimiento apilado y la disminución de capacidad de emisión del metal reflector infrarrojo, por
40 ejemplo, plata. Por "durabilidad química" se quiere indicar que el recubrimiento no es fácilmente atacado por soluciones ácidas o básicas. Para una exposición sobre la durabilidad química, puede hacerse referencia a las P.E.U.N.'s '001 y '771. El ensayo para opalescencia se expuso anteriormente.

A partir de la exposición anterior, la capacidad de emisión de la película de plata puede reducirse depositando la
45 capa de plata sobre una película de óxido de cinc, una película de óxido de cinc, óxido de estaño o una película de estannato de cinc que tiene cinc dentro del intervalo de 60 a 90 por ciento en peso y estaño dentro del intervalo de 10 a 40 por ciento en peso. Además, a partir de la exposición anterior, la durabilidad química de una capa que tiene una película de óxido de cinc debajo de una película de plata y sobre una película de estannato de cinc, puede potenciarse mediante la adición de estaño a un objeto de cinc para proporcionar una película de óxido de cinc, óxido de estaño, o una película de estannato de cinc. Tal como se usa en la presente invención, "una película de potencia-
50 ción química y eléctrica" es una película de óxido de cinc, óxido de estaño y/o una película de estannato de cinc que tiene cinc dentro del intervalo de 60 a 90 por ciento en peso y estaño dentro del intervalo de 10 a 40 por en peso. La película de potenciación química y eléctrica de la invención puede usarse en lugar de películas de óxido de cinc para potenciar la durabilidad química del recubrimiento apilado, sin la obtención de una película de plata que tenga baja capacidad de emisión. A modo de ilustración, los artículos recubiertos que tienen un substrato de vidrio/película de estannato de cinc/película de óxido de cinc/película de plata/película de imprimador de titanio metal/película de óxido
55 de cinc/película de estannato de cinc/película de óxido de cinc/película de estannato de cinc/sobrecapa protectora de titanio metal y/o óxido u oxinitruro de titanio, pueden ser potenciados químicamente usando la película de potenciación química y eléctrica de la invención para uno o más o la totalidad de la película(s) de óxido de cinc del recubrimiento apilado anterior.

60 Otro artículo recubierto incluye substrato de vidrio/película de estannato de cinc/película de óxido de cinc/película de plata/película de imprimador de titanio metal/película de óxido de cinc/película de estannato de cinc/sobrecapa pro-

tectora de titanio metal y/o óxido u oxinitruo de titanio. Como puede comprenderse ahora, la película de potenciación química y eléctrica de la invención puede ser substituida por una o más o la totalidad de la película(s) de óxido de cinc del recubrimiento anterior.

5 En la práctica de la presente invención, una capa dieléctrica puede incluir una película de estannato de cinc, y una película de potenciación química y eléctrica. Cuando la película de potenciación química y eléctrica es estannato de cinc, la diferencia entre la composición de la película de estannato de cinc y la película de estannato de cinc de la película de potenciación química y eléctrica es al menos del 5 por ciento en peso de cinc. Por ejemplo, y sin limitar por ello la invención, puede usarse una película de estannato de cinc que tenga 58 por ciento en peso de cinc y 42 por ciento en peso de estaño, con una película de estannato de cinc (película de potenciación química y eléctrica) que tenga 63 a 90 por ciento en peso de cinc y 10 a 37 por ciento en peso de estaño.

10 La exposición se dirigirá en adelante a la realización de la invención con el fin de proporcionar un recubrimiento apilado que es químicamente y mecánicamente duradero y a un recubrimiento apilado que tiene opalescencia reducida después de someter al recubrimiento apilado a temperatura elevadas, por ejemplo, pero sin por ello limitar la invención, por encima de la temperatura ambiente y por debajo de aproximadamente 732°C. Tal como comprenderán los expertos en la técnica, los recubrimientos expuestos más adelante se presentan únicamente con fines ilustrativos. La Tabla 1 siguiente proporciona unas pocas realizaciones de los recubrimientos apilados de acuerdo con la invención y no de acuerdo con la invención (*).

TABLA 1

Muestras de recubrimiento	Substrato	PELICULA												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1*	X	X	X	X	X		X						X	
2*	X	X	X	X	X		X		X	X		X	X	
3*	X	X		X	X	X	X		X	X		X	X	
4*	X	X		X	X		X		X	X	X	X	X	
5*	X	X	X	X	X	X	X		X	X		X	X	
6*	X	X	X	X	X		X		X	X	X	X	X	
7*	X	X		X	X	X	X		X	X	X	X	X	
8*	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	
9*	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
10*	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X
11	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
12*	X	X	X	X	X		X							X
13	X	X	X	X	X		X						X	X
Capas		A		B	C	D			E	F	G		H	
*No de acuerdo con la invención														

20 La segunda columna a partir de la izquierda, se titula "Substrato". El material del substrato no está limitado a la invención y puede estar fabricado de cualquier material, por ejemplo, vidrio, fibra de vidrio, plástico, metal, madera o cerámica. El tipo de artículos fabricados en la realización preferida de la invención son materiales transparentes para edificios residenciales y comerciales, y vehículos de tierra, aire, espaciales, sobre y bajo agua; por ello, el substrato preferiblemente es transparente y fabricado de vidrio, y plásticos flexibles y rígidos. Cuando se usa vidrio, puede ser transparente o tintado y fabricado por cualquier procedimiento, incluyendo el procedimiento de fabricación de vidrio flotante, y el tipo de vidrio no está limitado a la invención. Es de esperar que el artículo recubierto será sometido a temperaturas elevadas; por ello, el substrato seleccionado debería ser capaz de resistir las temperaturas elevadas. En nuestra exposición, pero sin limitarse a la invención, los substratos son láminas o piezas de vidrio.

Las columnas numeradas 1-13 son películas, y las columnas marcadas A-H son capas, de recubrimientos apilados que incorporan características de la invención. Las capas (véase en la parte inferior de la Tabla 1) incluyen al menos una película y, tal como se muestra en la Tabla 1, hasta 3 películas. Las capas A, D y G son capas dieléctricas. El índice de refracción de las películas dieléctricas de las capas A, D y G es, preferiblemente, superior al índice de refracción del sustrato transparente con el fin anti-reflejar la capa de reflexión infrarroja. La invención no está limitada al tipo de películas dieléctricas que pueden usarse en combinación con la película de potenciación química y eléctrica de la invención. Las películas dieléctricas que pueden usarse en la práctica de la invención incluyen, pero sin limitarse a ellas, óxido de cinc, óxido de estaño, óxido de silicio, nitruro de silicio, y oxinitruro de silicio. Se prefiere que las películas 1, 6 y 11 de las capas A, D y G, respectivamente, sean cada de ellas una película de estannato de cinc que tenga 52 por ciento en peso de cinc y 48 por ciento en peso de estaño. Las películas 2, 5 y 7 y 10 de las capas A, D y G, respectivamente, pueden ser una película de óxido de cinc, o una película de potenciación química y eléctrica de la invención. Los ejemplos de recubrimientos 12-13 de la Tabla 1 son ejemplos proféticos, pero estos ejemplos de recubrimientos muestran la presencia de una o ambas películas 12 y/o 13 como capa H. Los ejemplos de recubrimientos 12 y 13 son aquellos con el menor número de películas que pueden tener una cualquiera o ambas de las películas protectoras para la capa protectora. Por supuesto, cualquiera de los otros ejemplos de recubrimiento 2-8 puede igualmente tener una cualquiera o ambas para la capa protectora H.

En la exposición siguiente, es sustrato es vidrio transparente de silicato sódico-cálcico y tiene un índice de refracción de aproximadamente 1,5. Tal como es sabido en la técnica, variando el espesor de la película y las capas cambia el color del artículo recubierto, o puede proporcionar un recubrimiento con un color neutro. Es de esperar que, en la práctica de la invención, las capas y/o películas dieléctricas tengan un espesor dentro del intervalo de 600 ± 500 Angstroms. El espesor de la película de óxido de cinc o la película de potenciación química y eléctrica debería ser suficiente para lograr que la estructura cristalina de la película de plata se deposite sobre la misma.

Las películas 3 y 8 de las capas B y E, respectivamente, son películas reflectantes infrarrojas y pueden ser de cualquier material que refleje la energía infrarroja, por ejemplo, pero sin limitarse a ellos, oro, plata y aluminio. En la práctica de la invención se prefiere la plata. El espesor de la plata no está limitado a la invención y está seleccionado de manera que proporcione un recubrimiento transparente que tenga baja capacidad de emisión. Las películas de plata que tienen un espesor de 200 ± 150 Å y, preferiblemente 100 ± 25 Å, pueden usarse en la práctica de la invención.

Las películas 4 y 9 de las capas C y F, respectivamente, son películas de imprimador que tienen la función de (1) protección de la capa de metal infrarrojo de oxidación durante la pulverización catódica de las películas dieléctricas, (2) protección de la capa de reflexión infrarroja durante el tratamiento de alta temperatura, (3) reducción de formación de opalescencia en el recubrimiento apilado durante el calentamiento, y/o (4) proporcionar al recubrimiento apilado durabilidad mecánica para el transporte del artículo recubierto. Las películas imprimadoras pueden ser de cualquier tipo conocido en la técnica, por ejemplo, metales tales como titanio o materiales cerámicos, del tipo divulgado en la Solicitud de Patente de EE.UU. No. de serie 09/215.560, presentada el 8 de Diciembre de 1998, cuya divulgación se incorpora aquí para referencia. En la práctica de la invención, la capa de imprimador es, preferiblemente, titanio.

Las películas 12 y 13 de la capa H es o son películas protectoras para proporcionar durabilidad química y mecánica adicional para el recubrimiento apilado durante el transporte y almacenamiento. Las películas protectoras son películas finas de recubrimientos mediante pulverización catódica de metales o silicio y metal oxi-materiales de silicio, en las que los metales y metal oxi-materiales que pueden usarse pueden ser titanio, dióxido de titanio, oxinitruro de titanio, circonio, óxidos de circonio, oxinitruros de circonio, niobio, óxidos de niobio, oxinitruros de niobio, tántalo, óxido de tántalo, oxinitruro de tántalo, cromo, óxido crómicos, oxinitruros crómicos, óxido y/o oxinitruros de níquel, y óxido de silicio, dióxido de silicio, nitruro de aluminio y silicio y aleaciones, combinaciones o mezclas de cualquiera de dos o más de estos, incluyendo los de tipo cromo níquel, cromo silicio, cromo níquel silicio, y níquel silicio. Igualmente, los óxidos anteriormente mencionados pueden ser oxinitruros. Los metales anteriormente mencionados son útiles como películas individuales para la capa protectora en numerosos lugares en un apilado de capas cuando el apilado de películas se trata térmicamente y los metales se convierten por el calor en películas de óxido de metal o películas de oxinitruro de metal. La temperatura de calentamiento son las usualmente encontradas en el templado y calentamiento de un sustrato para el cambio de forma. Cuando se usan tanto las películas de metal como de metal oxi-material, cualquiera de ellas puede depositarse primeramente para la capa protectora depositándose la otra película sobre la primera película depositada para la capa H. Generalmente, el espesor de las películas son para la película de metal de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 60 Angstroms (Å), preferiblemente aproximadamente 10 hasta aproximadamente 30 Å y lo más preferiblemente 15 a 25 Å. La película de oxi-metal puede tener un espesor dentro del intervalo de desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 50 Å, preferiblemente 30 a 40 Å. Además, puede usarse más de una película protectora. Por ejemplo, pero sin limitar la invención, puede usarse una película de óxido de cinc sobre una película de dióxido de titanio. El espesor de la capa H no está limitado a la invención; sin embargo, el espesor debería ser lo suficientemente grueso como para proporcionar protección. Las películas de metal, oxi-metal, pueden depositarse por cualquier procedimiento conocido para los expertos en la técnica. Así mismo, parte de la película de metal puede oxidarse mediante calentamiento en lugar de depositar una película de óxido de metal separada.

Antes de exponer en detalle las Muestras de la Tabla 1, se proporciona la información básica siguiente para una mejor apreciación de la invención.

El uso de película de óxido de cinc, tal como se ha expuesto anteriormente, proporciona una capa de plata que tiene resistividad y capacidad de emisión más baja que una capa de plata depositada sobre una capa de estannato de cinc que tiene menos de aproximadamente 60 por ciento en peso de cinc y más de aproximadamente 40 por ciento en peso de estaño.

La P.E.U.N.'001 expone el incremento del espesor de la capa de imprimador para potenciar la durabilidad mecánica del artículo recubierto con el fin de hacer transportable el artículo recubierto. Más particularmente, la P.E.U.N.'001 expone que se ha encontrado que, cuando el artículo recubierto se ha de exponer a tratamiento térmico durante su producción, existe un punto en el cual la capa de imprimador puede hacerse demasiado fina o demasiado gruesa. Una capa de imprimador demasiado fina da como resultado una falta de protección para la película metálica, reflectante, frente a la oxidación a alta temperatura, haciendo, de esta forma, que el artículo recubierto se vuelva inaceptable para tratamiento térmico y de una pobre resistencia al cizallado, lo cual hace que el artículo sea inadecuado para transporte a larga distancia para posterior tratamiento térmico. Una capa de imprimador demasiado gruesa da como resultado la formación de una opalescencia indeseable en el artículo recubierto después del tratamiento térmico, haciendo, igualmente, que se vuelva inaceptable para tratamiento térmico. Sin embargo, una limitación es que estas películas tienen opalescencia después del calentamiento.

Se ha determinado que, seleccionando las películas dieléctricas y las capas de imprimador, puede obtenerse un recubrimiento apilado que tiene opalescencia reducida después del calentamiento. Para los artículos recubiertos que son transportados pero no calentados, la capa de imprimador debería ser lo suficientemente gruesa como para proteger la plata durante la deposición de la película o capa dieléctrica superpuesta sobre la capa de plata. Un espesor de capas de imprimador dentro del intervalo de aproximadamente 8 a 12 Angstroms es suficiente. El espesor de la capa de imprimador se incrementa cuando la capa de imprimador es para proteger la plata durante el calentamiento del artículo recubierto. Un espesor de aproximadamente $20 \pm 5 \text{ \AA}$ es aceptable.

Para un artículo recubierto que es transportable y calentable con opalescencia reducida, el espesor de la película de imprimador se ajusta con el fin de cumplimentar la disposición de la capa o película dieléctrica. De acuerdo con los preceptos de la invención, el espesor de la capa de imprimador dentro del intervalo de 18-32 Angstroms (\AA) y preferiblemente 18-40 \AA , es aceptable para proporcionar un recubrimiento apilado con opalescencia reducida después del calentamiento. Los Ejemplos siguientes ilustran la invención.

En la exposición que sigue a continuación, el espesor de la capa de imprimador de metal es según se deposite. Tal como puede apreciarse, el espesor se incrementa después del calentamiento, cambiando una porción de la película de imprimador de metal a óxido de titanio. Un procedimiento al cual se hará referencia como el "Procedimiento XRF" está expuesto en la P.E.U.N.'001. En general, el Procedimiento XRF se usa para medir el espesor de capas metálicas. El Procedimiento XRF usa un instrumento de fluorescencia por rayos X calibrado para medir el peso del metal por unidad de área del recubrimiento (fundamentalmente, en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$). El Procedimiento XRF parte del supuesto de que la película de metal es densa en su estado en masa. Partiendo de este supuesto, el peso por unidad de área medido de las películas de metal se convierte, a continuación, a un espesor en Angstroms, usando la densidad aparente. Para una completa comprensión, debería indicarse que las películas de metal pulverizadas catiónicamente son frecuentemente menos densas que sus metales en masa correspondientes, de manera tal que el supuesto anteriormente descrito no es precisamente siempre correcto, y el Procedimiento XRF puede, en algunos casos, subestimar el espesor de la película de metal debido a esta variación en la densidad. En consecuencia, para las películas de metal finas, la medición inicial de peso por unidad de área ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) es más precisa que la correspondiente conversión a espesor en base a la densidad aparente. No obstante, el Procedimiento XRF proporciona una aproximación útil para la comparación de espesores relativos de las capas en el recubrimiento.

En la exposición siguiente, el espesor de las capas y/o películas dieléctricas está dado en intervalos. Tal como puede apreciarse por los expertos en la técnica, los intervalos no son limitativos de la invención y el espesor puede seleccionarse con el fin de proporcionar un recubrimiento apilado de un color deseado.

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

Este Ejemplo 1 es la Muestra 1 de la Tabla 1. La Muestra 1 es un artículo recubierto que es transportable y calentable. El recubrimiento es un artículo recubierto de alta transmitancia, baja capacidad de emisión que tiene una única capa reflectante, infrarroja. El producto que tiene el recubrimiento apilado de la Muestra 1 se ha fabricado, y el recubrimiento apilado incluye:

un substrato de vidrio transparente; una capa dieléctrica, antireflectante, depositada sobre el substrato, incluyendo la capa (1) una película de estannato de cinc que tiene 52 por ciento en peso de cinc y 48 por ciento en peso de estaño (referida en la presente invención en adelante como película de estannato de cinc 52-48) y que tiene un espesor de $260 \pm 40 \text{ \AA}$, y (2) una película de estannato de cinc que tiene 90 por ciento en peso de cinc y 10 por ciento en peso de estaño (referida en la presente invención en adelante como película de estannato de cinc 90-10) y que tiene un espesor de $80 \pm 45 \text{ \AA}$;

una película de plata que tiene un espesor de aproximadamente 115 ± 15 Å depositada sobre la película de estannato de cinc 90-10;

una película de imprimador de titanio que tiene un espesor de $24-28$ Å depositada sobre la película reflectante metálica;

5 una capa superior dieléctrica, antireflectante, depositada sobre la película de imprimador de titanio, incluyendo la película superior dieléctrica, antireflectante, una película de de estannato de cinc 52-48 que tiene un espesor de aproximadamente 230 ± 60 Å depositada sobre la capa de imprimador de óxido de metal; y

una capa de óxido de titanio que tiene un espesor de 36 ± 7 Å depositada sobre la capa o película de estannato de cinc 52-48.

10 **Ejemplo 2** (no de acuerdo con la invención)

Este Ejemplo 2 es la Muestra 2 de la Tabla 1. El artículo recubierto se ha fabricado y es transportable y calentable, con opalescencia reducida. El artículo recubierto incluye un sustrato de vidrio/una capa de una película de estannato de cinc 52-48 que tiene un espesor de aproximadamente 230 ± 40 Å, y una película de óxido de cinc que tiene un espesor de 80 ± 40 Å; una película de plata que tiene un espesor de 110 ± 10 Å; una película de imprimador de titanio metal que tiene un espesor de aproximadamente $18-23$ Å y preferiblemente $19,5$ Å; una película de estannato de cinc 52-48 que tiene un espesor de aproximadamente 820 ± 40 Å; una película de plata que tiene un espesor de 110 ± 10 Å; un imprimador de metal que tiene un espesor de aproximadamente $18-31$ Å y preferiblemente 25 Å; una película de de estannato de cinc 52-48 que tiene un espesor de aproximadamente 200 ± 20 Å; y una película de titanio que tiene un espesor de aproximadamente 29 ± 3 Å.

20 **Ejemplo 3** (no de acuerdo con la invención)

Este Ejemplo 3 es la Muestra 3 de la Tabla 1. El artículo recubierto no se fabricó; sin embargo, el artículo recubierto siguiente es de esperar que sea transportable y calentable, con opalescencia reducida. El Ejemplo 3 incluye un sustrato de vidrio transparente; una capa de base dieléctrica, antireflectante, depositada sobre el sustrato incluye una película de estannato de cinc 52-48 que tiene un espesor de aproximadamente 310 ± 20 Å depositada sobre el sustrato de vidrio; una primera película de plata que tiene un espesor de aproximadamente 110 ± 10 Å depositada sobre la película de estannato de cinc 52-48; una primera película de de imprimador de titanio que tiene un espesor de $18-29$ Å depositada sobre la primera película de plata; una capa intermedia dieléctrica, antireflectante depositada sobre la primera película de imprimador, incluyendo la capa intermedia una película de óxido de cinc que tiene un espesor de 80 ± 40 Å depositada sobre la primera película de imprimador, una película de estannato de cinc 52-48 que tiene un espesor de 740 ± 40 Å depositada sobre la película de óxido de cinc; una segunda película de plata que tiene un espesor de aproximadamente 110 ± 10 Å depositada sobre la película de de estannato de cinc 52-48 de la capa intermedia; una segunda película de imprimador de titanio que tiene un espesor de aproximadamente $18-31$ Å depositada sobre la segunda película de plata; una capa superior dieléctrica, antireflectante depositada sobre la segunda película de imprimador, siendo la capa superior dieléctrica una película de estannato de cinc 52-48 que tiene un espesor de aproximadamente 200 ± 20 Å; y una película protectora de titanio metal que tiene un espesor de aproximadamente 29 ± 3 Å, depositada sobre la película de estannato de cinc 52-48 de la capa superior dieléctrica.

35 **Ejemplo 4** (no de acuerdo con la invención)

Este Ejemplo 4 es la Muestra 4 de la Tabla 1. El artículo recubierto del Ejemplo 4 se fabricó y es transportable y calentable, teniendo el artículo recubierto opalescencia reducida. El artículo recubierto de este Ejemplo 4 incluye un sustrato de vidrio transparente; una película de estannato de cinc 52-48 que tiene un espesor de 310 ± 20 Å depositada sobre el sustrato de vidrio; una primera película de plata que tiene un espesor de 110 ± 10 Å depositada sobre la película de estannato de cinc 52-48; un primer imprimador de titanio que tiene un espesor de $18-29$ Å y preferiblemente $22,5$ Å depositada sobre la primera película de plata; una película de estannato de cinc 52-48 que tiene un espesor de 820 ± 40 Å depositada sobre la primera película de titanio; una segunda película de plata que tiene un espesor de aproximadamente 110 ± 10 Å depositada sobre la película de de estannato de cinc 52-48; una segunda película de titanio que tiene un espesor de $18-32$ Å y preferiblemente $21,5$ Å depositada sobre la segunda capa de plata; una película de óxido de cinc que tiene un espesor de 80 ± 40 Å depositada sobre la segunda capa de imprimador de titanio; una película de estannato de cinc 52-48 que tiene un espesor de 120 ± 40 Å depositada sobre la película de óxido de cinc y una película de sobrecapa de titanio metal que tiene un espesor de 29 ± 3 Å, sobre la película de estannato de cinc 52-48.

50 **Ejemplo 5** (no de acuerdo con la invención)

Este Ejemplo 5 es la Muestra 5 de la Tabla 1. El artículo recubierto no se fabricó; sin embargo, es de esperar que el artículo recubierto sea adecuado para transporte y tratamiento térmico, teniendo el artículo recubierto, calentado, opalescencia reducida. El artículo recubierto de este Ejemplo 5 incluye las películas y capas similares al Ejemplo 3, excepto que la Muestra 5 tiene una película de estannato de cinc 52-48 que tiene un espesor de aproximadamente 230 ± 40 Å depositada sobre el sustrato y película de de óxido de cinc que tiene un espesor de aproximadamente 80 ± 40 Å depositada sobre la película de estannato de cinc 52-48. La primera película de de imprimador de titanio

sobre la primera capa de plata tiene un espesor de aproximadamente 18-29 Å; la segunda película de imprimador de titanio sobre la segunda capa de plata tiene un espesor de aproximadamente 18-31 Å. Las capas restantes de la Muestra 5 son tal como se muestran en la Tabla y tienen la misma composición y espesor para las mismas películas descritas en el Ejemplo 3.

5 **Ejemplo 6** (no de acuerdo con la invención)

10 Este Ejemplo 6 es la Muestra 6 de la Tabla 1 y se fabricó y es transportable y calentable, teniendo el artículo recubierto, calentado, opalescencia reducida. El recubrimiento apilado es similar al recubrimiento apilado del Ejemplo 2, excepto que una película de óxido de cinc que tiene un espesor de aproximadamente 80±40 Å se depositó sobre el segundo imprimador de titanio y una película de estannato de cinc 52-48 que tiene un espesor de 120±40 Å se depositó sobre la película de óxido de cinc. La primera capa de imprimador de titanio tenía un espesor de 19-26 Å y preferiblemente 19,5 Å y la segunda capa de imprimador tenía un espesor de 21,5-31 Å y preferiblemente 25 Å. La composición y espesor de las películas/capas restantes para el Ejemplo 6 tal como se muestran para la Muestra 6 en la Tabla, son tal como se describen en el Ejemplo 2.

Ejemplo 7 (no de acuerdo con la invención)

15 Este Ejemplo 7 es la Muestra 7 de la Tabla 1 y se fabricó y es transportable y calentable, teniendo el recubrimiento apilado, calentado, opalescencia reducida. El recubrimiento apilado de la Muestra 7 es similar al recubrimiento apilado del Ejemplo 3, excepto que una película de óxido de cinc que tiene un espesor de aproximadamente 80±40 Å se depositó sobre la segunda película de titanio y una película de estannato de cinc 52-48 se depositó sobre la película de óxido de cinc. La primera capa de imprimador de titanio tenía un espesor de 22-26 Å y preferiblemente 22,5 Å y la segunda capa de imprimador de titanio tenía un espesor de 18-25 Å y preferiblemente 21,5 Å. La composición y espesor de las películas/capas restantes para el Ejemplo 7 tal como se muestran para la Muestra 7 sobre la Tabla, son tal como se describen en el Ejemplo 2.

Ejemplo 8 (no de acuerdo con la invención)

25 Este Ejemplo 8 es la Muestra 8 de la Tabla 1. El artículo recubierto se fabricó y es un artículo recubierto adecuado para transporte y tratamiento térmico, teniendo los artículos recubiertos opalescencia reducida. El artículo recubierto de este Ejemplo 8 es un recubrimiento apilado depositado sobre un substrato de vidrio transparente. El espesor del recubrimiento y el orden de las películas es tal como se indica con la película 1 depositada sobre el substrato de vidrio.

TABLA 2

Película No. procedente de la Tabla	Composición de la película	Espesor de la película
1	Estannato de cinc 52-48	230±40 Å
2	Oxido de cinc	80±40 Å
3	1ª de plata	110±30 Å
4	1 ^{er} imprimador de titanio	17-26 Å, preferiblemente 19,5 Å
5	Oxido de cinc	80±40 Å
6	Estannato de cinc 52-48	740±40 Å
8	2ª película de plata	110±30 Å
9	Imprimador de titanio	18-31 Å, preferiblemente 28 Å
10	2ª de óxido de cinc	80±40 Å
11	Estannato de cinc 52-48	120±40 Å
12	Sobrecapa de titanio metal	29±3 Å

30 El vidrio recubierto que tiene el recubrimiento anterior se usó en la fabricación de parabrisas de automoción. El vidrio recubierto se cortó a tamaño, se calentó para conformar el vidrio recubierto y, a continuación, se laminó a otra forma conformada de vidrio para proporcionar un parabrisas de automoción. La transmitancia del laminado fue mayor del 70%, y refleja la energía infrarroja. El parabrisas se fabricó tal como es conocido en la técnica. Igualmente, se fabricó vidrio recubierto para uso en parabrisas de automoción substituyendo el estannato de cinc 90-10 por la película

de óxido de cinc. El artículo recubierto tenía espesores de película dentro de los intervalos mencionados en la Tabla 2.

5 Tal como puede apreciarse, el espesor de las capas de imprimador presentadas en la Tabla 2 puede variar, dependiendo de del cátodo y del equipo de pulverización catódica. Por ejemplo, puede fabricarse un recubrimiento apilado transportable y calentable con opalescencia reducida, con una primera película de imprimador de titanio que tiene un espesor de $18 \pm 0,5 \text{ \AA}$ y la segunda película de imprimador de titanio con un espesor de $22 \pm 1 \text{ \AA}$.

Ejemplo 9 (no de acuerdo con la invención)

10 Este Ejemplo 9 es la Muestra 9 de la Tabla y es un artículo recubierto que se fabricó. El artículo recubierto era transportable y calentable, teniendo el artículo recubierto opalescencia reducida. El artículo recubierto de este Ejemplo 9 es un recubrimiento apilado depositado sobre un sustrato de vidrio transparente. El espesor del recubrimiento y el orden de las películas es tal como se indica con la película 1 depositada sobre el sustrato de vidrio.

TABLA 3

Película No. procedente de la Tabla	Composición de la película	Espesor de la película
1	Estannato de cinc 52-48	$230 \pm 40 \text{ \AA}$
2	Estannato de cinc 90-10	$80 \pm 40 \text{ \AA}$
3	1ª de plata	$107 \pm 30 \text{ \AA}$
4	1 ^{er} imprimador de titanio	$17-24 \text{ \AA}$, preferiblemente $21,5 \text{ \AA}$
5	Estannato de cinc 90-10	$80 \pm 40 \text{ \AA}$
6	Estannato de cinc 52-48	$600 \pm 100 \text{ \AA}$
7	Estannato de cinc 90-10	$80 \pm 30 \text{ \AA}$
8	2ª película de plata	$127 \pm 30 \text{ \AA}$
9	Imprimador de titanio metal	$20-26 \text{ \AA}$, preferiblemente $22,5 \text{ \AA}$
10	Estannato de cinc 90-10	$80 \pm 40 \text{ \AA}$
11	Estannato de cinc 52-48	$160 \pm 60 \text{ \AA}$
12	Sobrecapa de óxido de titanio	$45 \pm 15 \text{ \AA}$

15 Tal como puede apreciarse, a película de estannato de cinc 90-10, una película de óxido de cinc y una película de óxido de cinc, óxido de estaño, pueden intercambiarse entre sí y substituirse por otra para obtener artículos recubiertos que son transportables y calentables, con opalescencia reducida. No obstante, se prefiere la película de estannato de cinc 9-10.

Ejemplo 10 (no de acuerdo con la invención), **Ejemplo 11** (de acuerdo con la invención)

20 Los Ejemplos 10 y 11 son Muestras 10 y 11 de la Tabla. Estos ejemplos fueron similares al Ejemplo 9 con las siguientes excepciones. Para el Ejemplo 10, el titanio metal fue la sobrecapa y para el Ejemplo 11, de acuerdo con la invención, el titanio metal y el óxido de titanio fueron las sobrecapas. El Ejemplo 11 se llevó a cabo de una manera alternativa, en la que la capa protectora fue primeramente la película de óxido de titanio con la película de titanio encima de la misma.

25 Tal como puede apreciarse, el espesor de las películas no es limitativo de la invención y puede seleccionarse para proporcionar un artículo recubierto de un color deseado, tal como es sabido en la técnica. Además, las películas de todos los ejemplos de la invención pueden intercambiarse para alcanzar las características de la invención.

No se ha presentado una completa exposición del calentamiento de las láminas de vidrio recubiertas para parabrisas de automoción, ventanas residenciales y comerciales y otras productos transparentes, puesto que dicha tecnología es conocida en la técnica y, tal como puede apreciarse ahora, usarse en la práctica de la invención.

30 La invención no está limitada a los ejemplos presentados anteriormente, pudiendo realizarse diversos cambios y alteraciones sin apartarse de los aspectos más amplios de la invención, tal como se definen por las reivindicaciones establecidas más adelante y por el margen de equivalencia permitida por la ley.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo recubierto que comprende:

(i) un sustrato;

(ii) una primera capa dieléctrica depositada por pulverización catódica sobre el sustrato (i), comprendiendo la capa (ii):

(iia) una primera película de estannato de cinc depositada sobre el sustrato (i) que tiene cinc en el intervalo de por ciento en peso de igual a y superior a 10 e igual a y menor de 90, y estaño en el intervalo de por ciento en peso de igual a y menor a 90 e igual a y superior a 10, y

(iib) una película de potenciación eléctrica depositada sobre la película de estannato de cinc (iia), estando la película de potenciación eléctrica seleccionada entre el grupo de películas que consisten en una pulverización catódica de película de óxido de cinc, óxido de estaño depositada a partir de un objeto que tiene desde 0,5 hasta 9,5 por ciento en peso de estaño y desde 99,5 hasta 90,5 por ciento en peso de cinc y una segunda película de estannato de cinc, en la que la composición de la primera película de estannato de cinc (ia) es al menos aproximadamente 5 por ciento en peso diferente de la composición de la segunda película de estannato de cinc, y

(iii) al menos una capa reflectante infrarroja sobre la primera capa dieléctrica (ii);

(iv) opcionalmente, una primera capa de imprimador de metal sobre la primera capa reflectante infrarroja (iii);

(v) opcionalmente, una segunda capa dieléctrica sobre una primera capa de imprimador de metal (iv); y

(vi) al menos una capa protectora que consiste en dos películas, en la que una película está seleccionada entre metales o silicio y la otra película está seleccionada entre metal-oxi- o sílice-oxi-materiales, en la que una de las películas se deposita primeramente con la otra película depositada sobre la primera película depositada, y en la que el metal es el mismo o diferente y está seleccionado entre titanio, circonio, niobio, tántalo, cromo, níquel y aleaciones de los mismos, y en la que los oxo-materiales están seleccionados entre óxidos de titanio, oxinitruro de titanio, óxidos de circonio, oxinitruro de circonio, óxidos de niobio, oxinitruro de niobio, óxidos de tántalo, oxinitruro de tántalo, óxidos crómicos, oxinitruro crómico, óxido de níquel, oxinitruro de níquel, óxido de silicio, dióxido de silicio, nitrato de aluminio y silicio.

2. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa dieléctrica (ii) es una primera capa dieléctrica y la capa reflectante infrarroja (iii) es una primera capa reflectante infrarroja y el apilado incluye además:

una segunda capa dieléctrica (v) sobre la capa de imprimador (iv) y

(vii) una segunda capa reflectante infrarroja sobre la segunda capa dieléctrica (v);

(viii) opcionalmente, una capa de imprimador sobre la segunda capa reflectante infrarroja (vii); y

la capa protectora (vi) es una sobrecapa sobre la segunda capa dieléctrica (v).

3. El artículo recubierto de la reivindicación 2, en el que la capa protectora (vi) tiene al menos dos películas en cualquier orden de metal o silicio y metal-oxi o silicio-oxi-material localizadas entre la segunda capa dieléctrica (v) sobre la segunda capa dieléctrica (vii) y una tercera capa dieléctrica (ix).

4. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el apilado comprende:

(i) un sustrato;

(ii) una primera capa dieléctrica pulverizada catódicamente depositada sobre el sustrato (i), comprendiendo la capa (ii):

(iia) una primera película de estannato de cinc depositada sobre el sustrato (i) que tiene cinc en el intervalo de por ciento en peso de igual a y superior a 10 e igual a y menor de 90, y estaño en el intervalo de por ciento en peso de igual a y menor a 90 e igual a y superior a 10, y

(iib) una película de potenciación eléctrica depositada sobre la película de estannato de cinc (iia), estando la película de potenciación eléctrica seleccionada entre el grupo de películas que consisten en una pulverización catódica de película de óxido de cinc, óxido de estaño depositada a partir de un objeto que tiene desde 0,5 hasta 9,5 por ciento en peso de estaño y desde 99,5 hasta 90,5 por ciento en peso de cinc y una segunda película de estannato de cinc, en la que la composición de la primera película de estannato de cinc (ia) es al menos aproximadamente 5 por ciento en peso diferente de la composición de la segunda película de estannato de cinc, y

- (iii) una capa reflectante infrarroja depositada sobre la capa dieléctrica (ii);
- (iv) una capa de imprimador de metal sobre la capa reflectante infrarroja (iii);
- (v) una segunda capa dieléctrica sobre la primera capa de imprimador (iv); y
- (vi) una capa protectora de al menos dos películas tal como se definen en la reivindicación 1, depositada sobre la segunda capa dieléctrica (v).

5. Un artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el apilado comprende:

- (i) un sustrato;
- (ii) una primera capa dieléctrica pulverizada catódicamente depositada sobre el sustrato (i);
- (iii) una primera capa reflectante infrarroja sobre la primera capa dieléctrica (ii);
- (iv) una primera capa de imprimador de metal sobre la primera capa reflectante infrarroja (iii);
- (v) una segunda capa dieléctrica sobre la primera capa de imprimador de metal (iv); conteniendo la segunda capa dieléctrica (v):
 - (va) una primera película dieléctrica seleccionada entre el grupo que consiste en una película de óxido de cinc, óxido de estaño pulverizada catódicamente depositada a partir de un objeto que tiene desde 0,5 hasta 9,5 por ciento en peso de estaño y desde 99,5 hasta 90,5 por ciento en peso de cinc y una primera película de estannato de cinc, y
 - (vb) una segunda película dieléctrica, teniendo la segunda película dieléctrica una composición diferente de la primera película dieléctrica de la segunda capa dieléctrica;
- (vii) una segunda capa reflectante infrarroja sobre la segunda capa dieléctrica (v);
- (viii) una segunda capa de imprimador de metal sobre la segunda capa reflectante infrarroja (vii);
- (ix) una tercera capa dieléctrica sobre la segunda capa de imprimador de metal (ix); y
- (vi) una capa protectora de al menos dos películas tal como se definen en la reivindicación 1, depositada sobre la tercera capa dieléctrica (ix).

6. Un artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el apilado comprende:

- (i) un sustrato;
- (ii) una primera capa dieléctrica pulverizada catódicamente depositada sobre el sustrato (i);
- (iii) una primera capa reflectante infrarroja sobre la primera capa dieléctrica (ii);
- (iv) una primera capa de imprimador de metal sobre la primera capa reflectante infrarroja (iii);
- (v) una segunda capa dieléctrica sobre la primera capa de imprimador de metal (iv);
- (vii) una segunda capa reflectante infrarroja sobre la segunda capa dieléctrica (v);
- (viii) una segunda capa de imprimador de metal sobre la segunda capa reflectante infrarroja;
- (ix) una tercera capa dieléctrica que tiene:
 - (ixa) una primera película dieléctrica seleccionada entre el grupo que consiste en una película de óxido de cinc; película de óxido de cinc, óxido de estaño depositada a partir de un objeto que tiene desde 0,5 hasta 9,5 por ciento en peso de estaño y desde 99,5 hasta 90,5 por ciento en peso de cinc; una primera película de estannato de cinc, y
 - (ixb) una segunda película dieléctrica depositada sobre la primera película dieléctrica (ixa), teniendo la segunda película dieléctrica una composición diferente de la primera película dieléctrica (ixa); y
- (vi) una capa protectora depositada sobre la tercera capa dieléctrica (ix), en la que la capa protectora es de al menos dos películas tal como se definen en la reivindicación 1.

7. Un artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el apilado comprende:

- (i) un substrato;
- (ii) una primera capa dieléctrica sobre el substrato (i);
- (iii) una primera capa reflectante infrarroja sobre la primera capa dieléctrica (ii);
- (iv) una primera capa de imprimador de metal sobre la primera capa reflectante infrarroja (iii);
- 5 (v) una segunda capa dieléctrica que tiene:
 - (va) una primera película dieléctrica seleccionada entre el grupo que consiste en una película de óxido de cinc, óxido de estaño depositada a partir de un objeto que tiene desde 0,5 hasta 9,5 por ciento en peso de estaño y desde 99,5 hasta 90,5 por ciento en peso de cinc y una primera película de estannato de cinc, y
 - 10 (vb) una segunda película dieléctrica depositada sobre la primera película dieléctrica (va) que tiene una composición diferente de la primera película dieléctrica (vb);
 - (vii) una segunda capa reflectante infrarroja sobre la segunda capa dieléctrica (v);
 - (viii) una segunda capa de imprimador de metal sobre la segunda capa reflectante infrarroja (vii);
 - 15 (ix) una tercera capa dieléctrica sobre la segunda capa de imprimador de metal (viii), teniendo la tercera capa dieléctrica:
 - (ixa) una primera película dieléctrica seleccionada entre el grupo que consiste en una película de óxido de cinc, óxido de estaño depositada a partir de un objeto que tiene desde 0,5 hasta 9,5 por ciento en peso de estaño y desde 99,5 hasta 90,5 por ciento en peso de cinc; y una primera película de estannato de cinc, y
 - 20 (ixb) una segunda película dieléctrica, que tiene una composición diferente de la primera película dieléctrica (ixa); y
 - (vi) una capa protectora depositada sobre la tercera capa dieléctrica (ix), en la que la capa protectora es de al menos dos películas tal como se definen en la reivindicación 1.
- 25 **8.** El artículo recubierto de la reivindicación 4, en el que el metal de la capa reflectante infrarroja (iii) es plata y la plata está depositada sobre la película de óxido de cinc, óxido de estaño o la segunda película de estannato de cinc (iib).
- 30 **9.** El artículo recubierto de la reivindicación 4, en el que la capa dieléctrica (ii) es una primera capa dieléctrica y la capa reflectante infrarroja (iii) es una primera capa reflectante infrarroja y la capa de imprimador de metal (iv) es una primera capa de imprimador de metal sobre la primera capa reflectante infrarroja (iii); y que incluye además:
 - (vii) una segunda capa reflectante infrarroja sobre la segunda capa dieléctrica (v);
 - (viii) una segunda capa de imprimador de metal sobre la segunda capa reflectante infrarroja (vii);
 - (ix) una tercera capa dieléctrica sobre la segunda capa de imprimador de metal (ix), y la capa protectora (vi) está sobre la tercera capa dieléctrica (x).
- 35 **10.** El artículo recubierto de las reivindicaciones 4 y 6, en el que al menos una de la segunda y tercera capas dieléctricas (v,ix) incluyen una película de estannato de cinc que tiene 10-90 por ciento en peso de cinc y 90-10 por ciento en peso de estaño.
- 11.** El artículo recubierto de la reivindicación 4, en el que la segunda capa dieléctrica (v) comprende:
 - (va) una primera película dieléctrica, y
 - 40 (vb) una película de estannato de cinc que tiene cinc dentro del intervalo de por ciento en peso igual a y superior a 10 e igual a y menor de 90 y estaño dentro del intervalo de por ciento en peso de igual a y superior a 10 e igual a y menor de 90.
- 45 **12.** El artículo recubierto de la reivindicación 11, en el que la primera película dieléctrica (va) de la segunda capa dieléctrica (v) comprende una película de óxido de cinc; una película de óxido de cinc, óxido de estaño depositada a partir de un objeto que tiene desde 0,5 hasta 9,5 por ciento en peso de estaño y desde 99,5 hasta 90,5 por ciento en peso de cinc o una película de estannato de cinc que tiene una composición diferente de la composición de la película de estannato de cinc (vb) de la segunda capa dieléctrica (v).

13. El artículo recubierto de la reivindicación 12, en el que la película de estannato de cinc (va) de la segunda capa dieléctrica (v) tiene cinc dentro del intervalo de por ciento en peso igual a y superior a 60 e igual a y menor de 90 y estaño dentro del intervalo de por ciento en peso de igual a y superior a 10 e igual a y menor de 40, y la tercera capa dieléctrica (ix) es una película de estannato de cinc.
- 5 14. El artículo recubierto de las reivindicaciones 5 a 9, en el que la tercera capa dieléctrica (ix) comprende:
- (ixa) una primera película dieléctrica, y
- (ixb) una película de estannato de cinc que tiene cinc dentro de un intervalo de por ciento en peso igual a y superior a 10 e igual a y menor de 90 y estaño dentro del intervalo de por ciento en peso de igual a y menor de 90 e igual a y superior a 10.
- 10 15. El artículo recubierto de la reivindicación 14, en el que la primera película dieléctrica (ixa) de la tercera capa dieléctrica (ix) está seleccionada entre el grupo que consiste en una película de óxido de cinc; unas películas de óxido de cinc, óxido de estaño depositadas a partir de un objeto que tiene desde 0,5 hasta 9,5 por ciento en peso de estaño y desde 99,5 hasta 90,5 por ciento en peso de cinc o una película de estannato de cinc que tiene una composición diferente de la composición de la primera película de estannato de cinc (ixb) de la tercera capa dieléctrica (ix).
- 15 16. El artículo recubierto de la reivindicación 15, en el que la película de estannato de cinc (ixa) de la tercera capa dieléctrica (ix) tiene cinc dentro del intervalo de por ciento en peso igual a y superior a 60 e igual a y menor de 90 y estaño dentro del intervalo de por ciento en peso de igual a y superior a 10 e igual a y menor de 40.
17. El artículo recubierto de las reivindicaciones 5 y 7, en el que la segunda capa dieléctrica (v) comprende:
- 20 (va) una primera película dieléctrica, y
- (vb) una película de estannato de cinc que tiene cinc dentro de un intervalo de por ciento en peso igual a y superior a 10 e igual a y menor de 90 y estaño dentro del intervalo de por ciento en peso de igual a y superior a 10 e igual a y menor de 90, y
- la tercera capa dieléctrica (ix) comprende:
- 25 (ixa) una primera película dieléctrica, y
- (ixb) una película de estannato de cinc que tiene cinc dentro de un intervalo de por ciento en peso igual a y superior a 10 e igual a y menor de 90 y estaño dentro del intervalo de por ciento en peso de igual a y menor de 90 e igual a y superior a 10.
- 30 18. El artículo recubierto de la reivindicación 17, en el que la primera película dieléctrica (va) de la segunda capa dieléctrica (v) y la primera película dieléctrica (ixa) de la tercera capa dieléctrica (ix) tienen una película cada una seleccionada entre el grupo que consiste en una película de óxido de cinc; película de óxido de cinc, óxido de estaño depositada a partir de un objeto que tiene desde 0,5 hasta 9,5 por ciento en peso de estaño y desde 99,5 hasta 90,5 por ciento en peso de cinc o una segunda película de estannato de cinc que tiene una composición diferente de la composición de la película de estannato de cinc (vb,ixb) en la respectiva segunda o tercera capa dieléctrica.
- 35 19. El artículo recubierto de la reivindicación 10, en el que la película de estannato de cinc (iia,va) de la primera y segunda capa dieléctrica (ii,v) incluye cada una cinc dentro del intervalo de por ciento en peso igual a y superior a 60 e igual a y menor de 90 y estaño dentro del intervalo de por ciento en peso de igual a y superior a 10 e igual a y menor de 40.
20. El artículo recubierto de las reivindicaciones 5, 7 ó 11, en el que la segunda capa dieléctrica (v) incluye además:
- 40 (vc) una tercera capa dieléctrica sobre las películas de estannato de cinc (vb) de la segunda capa dieléctrica (v), en el que la tercera película dieléctrica (vc) es una película seleccionada entre el grupo que consiste en una película de óxido de cinc; una película de óxido de cinc, óxido de estaño depositada a partir de un objeto que tiene desde 0,5 hasta 9,5 por ciento en peso de estaño y desde 99,5 hasta 90,5 por ciento en peso de cinc que tiene una composición diferente de la composición de la película de estannato de cinc (vb)
- 45 más próxima a la película de estannato de cinc (vc).
21. El artículo recubierto de la reivindicación 12, en el que la primera y tercera películas dieléctricas (va,vc) de la segunda capa dieléctrica (v) y la primera capa dieléctrica (ixa) de la tercera capa dieléctrica (ix) incluyen cada una cinc dentro del intervalo de por ciento en peso igual a y superior a 60 e igual a y menor de 90 y estaño dentro del intervalo de por ciento en peso de igual a y superior a 10 e igual a y menor de 40.
- 50 22. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que la capa protectora (vi) tiene un espesor para las películas de 0,005 hasta 0,0060 μm (5 a 60 Å) para la película de metal o de silicio y de 0,0020 hasta 0,050 μm (20 a 50 Å), para las películas de oxi-material.

23. El artículo recubierto de la reivindicación 22, en el que la capa protectora (vi) tiene un espesor para las películas de 0,0010 hasta 0,0030 μm (10 a 30 Å) para la película de metal o de silicio y de 0,0030 hasta 0,0040 μm (30 a 40 Å), para la película de oxi-material.
- 5 24. El artículo recubierto de la reivindicación 4, en el que o bien el silicio, o bien el metal o el metal oxi-material es la primera película de la capa (vi).
25. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, en el que el substrato (i) es vidrio.
26. Uso del artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, como un producto transparente para automóvil.
- 10 27. Uso de la reivindicación 26, en el que el producto transparente para automóvil es un parabrisas que tiene un par de láminas de vidrio laminadas conjuntamente y una de las láminas es el artículo recubierto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25.
28. El uso de la reivindicación 27, en el que el artículo recubierto se calienta hasta su temperatura de plegado para proporcionar un objeto de parabrisas recubierto y, después del calentamiento, el recubrimiento tiene opalescencia reducida; y el objeto recubierto se lamina a otra pieza de vidrio para proporcionar el parabrisas para automóvil.