

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 956**

51 Int. Cl.:
B32B 17/06 (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01)
C03C 17/34 (2006.01)
C03C 17/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04794415 .2**
96 Fecha de presentación: **07.10.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1682346**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.07.2006**

54 Título: **ARTÍCULO RECUBIERTO TERMOTRATABLE Y PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR EL MISMO.**

30 Prioridad:
14.10.2003 US 683117

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.02.2012

73 Titular/es:
**GUARDIAN INDUSTRIES CORP.
2300 HARMON ROAD
AUBURN HILLS, MICHIGAN 48326-1714, US**

72 Inventor/es:
STACHOWIAK, Grzegorz

74 Agente: **Fàbrega Sabaté, Xavier**

ES 2 373 956 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 y procedimiento para fabricar el mismo

5 Esta invención se refiere a artículos recubiertos que incluyen por lo menos una(s) capa(s) de barrera que incluye(n) cromo (Cr) y/o un recubrimiento superior que incluye una capa que incluye óxido de circonio (Zr). En determinadas formas de realización de ejemplo, puede utilizarse una capa de barrera que incluye Cr (p. ej., de, o que incluye, Cr, CrN_x o similares) para proteger una capa que refleja los infrarrojos (IR) que incluye niobio (Nb) (Nb, NbN_x, NbCr, NbCrN_x, NbZrO_x, o similares) de daños por ataques químicos o similares. En otras formas de realización de ejemplo, puede proporcionarse un recubrimiento superior que incluye una capa que incluye nitruro de silicio y una capa que incluye óxido de circonio. Tales artículos recubiertos pueden utilizarse en el contexto de ventanas monolíticas, unidades de ventana de vidrio aislante (IG), ventanas laminadas, y/u otras aplicaciones adecuadas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Los recubrimientos de control solar que tienen una pila de capas de vidrio/Si₃N₄/NiCr/Si₃N₄ son conocidos en la técnica, donde la capa metálica de NiCr es la única capa que refleja los infrarrojos (IR) en el recubrimiento.

20 Lamentablemente, aunque dichas pilas de capas proporcionan un control solar eficiente y buenos recubrimientos globales, son deficientes en términos de: (a) resistencia a la corrosión por ácido (p. ej., ebullición con HCl); (b) rendimiento mecánico como la resistencia al rayado; y/o (c) estabilidad térmica tras un tratamiento térmico para el templado, doblado por calor, o similares (es decir, el valor o los valores ΔE*). Por ejemplo, un artículo recubierto termotratable conocido que tiene una pila de capas de vidrio/Si₃N₄/NiCr/Si₃N₄ tiene un valor ΔE reflectante del lado de vidrio indeseablemente alto por encima de 5,0 después del tratamiento térmico (HT) a 625 grados C durante diez minutos. Este alto valor ΔE reflectante del lado de vidrio implica que el artículo recubierto al ser HT no se corresponderá de manera aproximada con su homólogo no HT con respecto al color reflectante del lado de vidrio.

25 Por consiguiente, existe la necesidad en la técnica de un artículo recubierto que tenga características mejoradas con respecto a (a), (b), y/o (c) en comparación con una pila de capas convencional de vidrio/Si₃N₄/NiCr/Si₃N₄, pero que todavía sea capaz de un control solar (p. ej., bloqueando una cantidad razonable de radiación IR y/o UV) y/o un tratamiento térmico aceptables.

30 La solicitud de patente U.S. con número de serie 10/338.878 perteneciente a un mismo titular (incorporada de este modo en este documento por referencia) divulga un artículo recubierto que comprende vidrio/Si₃N₄/NbN/Si₃N₄. Este artículo recubierto es ventajoso con respecto al anteriormente mencionado vidrio/Si₃N₄/NiCr/Si₃N₄ en términos de estabilidad del color tras un tratamiento térmico. En particular, los artículos recubiertos de vidrio/Si₃N₄/NbN/Si₃N₄ descritos en 10/338.878 pueden ser capaces de lograr valores ΔE* debidos a un tratamiento térmico inferiores o iguales a 3,0, más preferentemente inferiores o iguales a 2,5, y así sucesivamente.

40 Lamentablemente, aunque los recubrimientos con capas que reflejan los IR de Nb y NbN logran un rendimiento térmico y una durabilidad mecánica excelentes, su capacidad para resistir el ataque químico es dudosa. Por ejemplo, los artículos recubiertos de vidrio/Si₃N₄/NbN/Si₃N₄ y vidrio/Si₃N₄/Nb/Si₃N₄ tienen una resistencia menor de lo deseable al ataque alcalino y a la oxidación a temperaturas elevadas.

45 De esta manera, los expertos en la técnica entenderán que existe la necesidad de una técnica para mejorar la durabilidad química de los artículos recubiertos que incluye(n) capa(s) que refleja(n) los IR que incluye(n) Nb. En otras determinadas formas de realización que se presentan más adelante, dicha(s) técnica(s) puede(n) aplicarse también a recubrimientos que incluyen otros tipos de capas que reflejan los IR como capas que reflejan los IR de Ni o de aleación de Ni.

RESUMEN DE FORMAS DE REALIZACIÓN DE EJEMPLO DE LA INVENCION

50 En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un recubrimiento o sistema de capas que incluye por lo menos una capa que refleja los infrarrojos (IR) que comprende niobio (Nb) intercalada entre por lo menos un par de capas dieléctricas. Ejemplos de tales capas que reflejan los IR que incluyen Nb incluyen capas que reflejan los IR de Nb, NbN_x, NbCr, NbCrN_x, y/o NbZrO. Debido a su selectividad espectral, la capas que incluyen niobio proporcionan un rendimiento térmico (p. ej., bloqueo de los IR) similar al NiCr, pero son sorprendentemente más duraderas en determinados aspectos y tienen una estabilidad del color mejorada tras el tratamiento térmico (HT) en comparación con el NiCr.

60 Para proteger la(s) capa(s) que refleja(n) los IR que incluye(n) Nb del ataque alcalino y/o de la oxidación a temperaturas elevadas, tal(es) capa(s) que refleja(n) los IR que incluye(n) Nb es(son) protegida(s) por al menos una capa de barrera que incluye Cr. Por ejemplo, y sin limitación, puede proporcionarse una capa de barrera que incluye Cr o nitruro de cromo (CrN_x) sobre una capa que refleja los IR que incluye Nb. Se ha descubierto sorprendentemente que incluso una capa de barrera delgada que incluye Cr o CrN_x sobre una capa que refleja los IR que incluye Nb permite que tales artículos recubiertos logren una resistencia durabilidad química notablemente mejorada a los

ataques alcalinos medida mediante una ensayo de ebullición con NaOH o similar). Además, también se logran unas características ópticas y un rendimiento térmico buenos. En determinadas formas de realización de ejemplo, también puede utilizarse una capa de barrera que incluye CrO_x sobre una capa que refleja los IR que incluye Nb.

5 En otras determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un recubrimiento superior multicapa para incluir una capa que comprende un nitruro (p. ej., nitruro de silicio) que soporta una capa que comprende óxido de circonio (ZrO_x). Un recubrimiento superior de este tipo también puede mejorar la durabilidad química y/o mecánica del artículo recubierto. En un recubrimiento superior de doble capa de nitruro/ ZrO_x por ejemplo, el óxido de circonio proporciona durabilidad química y mecánica (p. ej., resistencia al rayado y resistencia a la corrosión por soluciones alcalinas y similares), y la capa subyacente que incluye nitruro (p. ej., nitruro de silicio) proporciona tratabilidad térmica evitando que grandes cantidades de oxígeno difundan del óxido de circonio a la capa que refleja los IR durante el tratamiento térmico (HT). De esta manera, la capa que incluye nitruro puede permitir, en determinadas formas de realización de ejemplo, que el artículo recubierto tenga un valor ΔE^* bastante bajo debido al tratamiento térmico (HT).

10 De esta manera, se ha descubierto sorprendentemente que la combinación de nitruro/ ZrO_x en un recubrimiento superior multicapa permite un artículo recubierto que es química y mecánicamente duradero, tiene unas propiedades ópticas aceptables como la transmitancia y/o la reflectancia, y que es termotratable de una manera comercialmente aceptable. También se ha descubierto sorprendentemente que la combinación de nitruro/ ZrO_x en un recubrimiento superior multicapa mejora significativamente la resistencia del artículo recubierto a los daños por entornos de alta humedad, lo que mejora la vida de almacenamiento.

15 Los artículos recubiertos según determinadas formas de realización de esta invención pueden utilizarse como ventanas monolíticas debido a sus excelentes características de durabilidad, que pueden ser tratadas o no térmicamente. De manera alternativa, los artículos recubiertos según esta invención también pueden utilizarse en el contexto de las unidades de ventana de vidrio aislante (IG), o en otras aplicaciones adecuadas, que pueden implicar o no un tratamiento térmico.

20 En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, los artículos recubiertos tratados térmicamente (HT) que incluyen una capa que refleja los IR que incluye niobio tienen un valor ΔE^* reflectante del lado de vidrio no superior a 3,0, más preferentemente no superior a 2,5, incluso más preferentemente no superior a 2,0, y lo más preferentemente no superior a 1,8. Para fines de ejemplo, el tratamiento térmico (HT) puede ser de por lo menos aproximadamente 5 minutos a una(s) temperatura(s) de por lo menos aproximadamente 580 grados C, sólo a efectos de ejemplo.

25 En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un artículo recubierto que incluye un sistema de capas soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el sistema de capas: una capa que refleja los IR que incluye Nb situada entre por lo menos las capas dieléctricas primera y segunda; y una capa de barrera que incluye Cr situada sobre y directamente en contacto con la capa que refleja los IR que incluye Nb.

30 En otras formas de realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un artículo recubierto que incluye un sistema de capas soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el sistema de capas: una capa que refleja los IR que incluye Nb o Ni situada entre por lo menos las capas dieléctricas primera y segunda; y un recubrimiento superior protector que incluye una capa que comprende óxido de circonio para proteger la capa que refleja los IR que incluye Nb o Ni.

35 En otras determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un artículo recubierto que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio, en el que el recubrimiento comprende: una capa que refleja los IR; y una capa de recubrimiento superior proporcionada sobre la capa que refleja los IR, en el que la capa de recubrimiento superior comprende un óxido de ZrY. El artículo recubierto de esta forma de realización puede ser tratado térmicamente o no.

40 En otras formas de realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un artículo recubierto que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio, en el que el recubrimiento comprende: una capa que refleja los IR; y una capa de recubrimiento superior sobre la capa que refleja los IR, en el que la capa de recubrimiento superior comprende un óxido y/o nitruro de SiZr. El artículo recubierto puede tratarse térmicamente o no en tales formas de realización.

60 EN LOS DIBUJOS

La Fig. 1 es una vista en sección transversal parcial de una forma de realización de un artículo recubierto monolítico (tratado térmicamente o no tratado térmicamente) según una forma de realización de ejemplo de esta invención.

65 La Fig. 2 es una vista en sección transversal parcial de un artículo recubierto según otra forma de realización de ejemplo de esta invención.

La Fig. 3 es una vista en sección transversal parcial de un artículo recubierto según otra forma de realización de ejemplo de esta invención.

5 La Fig. 4 es una vista en sección transversal parcial de un artículo recubierto según otra forma de realización de ejemplo de esta invención.

La Fig. 5 es una vista en sección transversal parcial de un artículo recubierto según un ejemplo, que no se reivindica.

10 La Fig. 6 es una vista en sección transversal parcial de un artículo recubierto según otra forma de realización de ejemplo de esta invención.

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

15 Determinadas formas de realización de esta invención proporcionan un recubrimiento o sistema de capas que puede utilizarse en ventanas como las ventanas monolíticas (p. ej., de vehículo, residenciales, o ventanas arquitectónicas), unidades de ventana IG, y/u otras aplicaciones adecuadas. Determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención proporcionan un artículo recubierto de un sistema de capas que se caracteriza por (a) una buena resistencia a la corrosión por ácido (p. ej., que puede ser sometido a ensayo mediante una ebullición con HCl); (b) un buen rendimiento mecánico como la resistencia al rayado; y/o (c) una buena estabilidad térmica tras el tratamiento térmico. Con respecto a la estabilidad térmica tras el tratamiento térmico (HT), esto significa un valor ΔE^* bajo; donde A es indicador de un cambio considerando un HT como el templado térmico, el doblado por calor, o el endurecimiento por calor, monolíticamente y/o en el contexto de los entornos de doble panel como las unidades IG o los laminados. Tales tratamientos térmicos necesitan a veces calentar el sustrato recubierto hasta unas temperaturas desde aproximadamente 580 C hasta aproximadamente 800 C durante 5 minutos o más.

20 La Figura 1 es una vista lateral en sección transversal de un artículo recubierto según una forma de realización de ejemplo de esta invención. El artículo recubierto incluye por lo menos un sustrato 1 (p. ej., un sustrato de vidrio transparente, verde, bronce, gris, azul o verde azulado desde aproximadamente 1,0 hasta 12,0 mm de espesor), una primera capa 2 dieléctrica (p. ej., de, o que incluye, nitruro de silicio (p. ej., Si_3N_4), óxido de estaño, o algún otro dieléctrico adecuado), una capa 3 que refleja los infrarrojos (IR) que comprende Nb, una(s) segunda(s) capa(s) 4 dieléctrica(s) (p. ej., de, o que incluye, nitruro de silicio (p. ej., Si_3N_4), óxido de estaño, o algún otro dieléctrico adecuado), y una capa 5 de barrera de Cr o nitruro de cromo (CrN_x) situada entre por lo menos la(s) capa(s) 4 dieléctrica(s) y la capa 3 que refleja los IR que incluye Nb. En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, el recubrimiento global no incluye ninguna capa metálica que refleja los IR como Ag o Au. En tales formas de realización, la capa 3 que refleja los IR que incluye niobio no está en contacto con ninguna capa metálica que refleja los IR de Ag o Au.

30 Hay que reseñar que los términos "óxido" y "nitruro" tal como se utilizan en este documento incluyen diversas estequiometrías. Además, las capas de nitruro de silicio pueden doparse con Al o acero inoxidable como es conocido en la técnica. Las capas 2-5 pueden depositarse sobre el sustrato 1 a través de la pulverización catódica por magnetrón, o a través de cualquier otra técnica adecuada en distintas formas de realización de esta invención.

35 En determinadas formas de realización de ejemplo, la capa 3 que refleja los IR incluye por lo menos un 10% de Nb, más preferentemente por lo menos un 20% de Nb, incluso más preferentemente por lo menos un 30% de Nb, todavía más preferentemente por lo menos un 40%, y algunas veces por lo menos un 50%.

40 En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, la capa 3 que refleja los IR se deposita por pulverización catódica como Nb metálico. La capa 3 que refleja los IR puede ser sustancialmente metal puro en tales formas de realización.

45 En otras formas de realización de ejemplo de esta invención, la capa 3 que refleja los IR se deposita por pulverización catódica como nitruro de niobio. La estequiometría de esta capa 3 a medida que se deposita y/o posteriormente puede estar representada, en determinadas formas de realización de ejemplo, por Nb_xN_y , donde la relación y/x (es decir, la proporción de N respecto a Nb) es de 0,3 a 0,9, incluso más preferentemente de 0,4 a 0,8, todavía más preferentemente de 0,5 a 0,7 y lo más preferentemente de 0,55 a 0,65. Sólo a efectos de ejemplo, el nitruro de niobio en forma de Nb_5N_3 se traduce en una relación y/x de 3/5 (es decir, 0,6). Se ha descubierto sorprendentemente que los intervalos anteriormente mencionados de la relación y/x para los nitruros de niobio son particularmente beneficiosos con respecto a las características del recubrimiento como las curvas espectrales y/o la resistencia química como se explica en WO 2004063111 perteneciente al mismo titular. Por ejemplo, la nitruración del Nb en cantidades superiores a esto puede resultar en una menor resistencia química del recubrimiento 5. En otras palabras, si la relación y/x es mayor que el(los) intervalo(s) anteriormente mencionado(s), se degrada la durabilidad química. Además, si la relación y/x es menor que el(los) intervalo(s) anteriormente mencionado(s), el rendimiento solar sufre en el sentido de que el recubrimiento no bloquea tanta IR (reflejada y/o absorbida).

65

En otras formas de realización de ejemplo de esta invención, la capa 3 que refleja los IR se deposita por pulverización catódica para ser de, o incluir, NbCr y/o NbCrN_x. En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, la relación Nb:Cr en la(s) capa(s) 3 que refleja(n) los IR que incluye(n) NbCr y/o NbCrN_x puede ser desde aproximadamente 0,75 hasta 50,0 (es decir, puede haber desde aproximadamente 0,75 hasta 50,0 veces tanto Nb en la capa en comparación con el Cr en la capa, con respecto al % atómico). En determinadas formas de realización de ejemplo, la capa que comprende NbCr (nitrurada o no) puede incluir desde aproximadamente 1-70 en % atómico de Cr, más preferentemente desde aproximadamente 1-30 en % atómico de Cr, y lo más preferentemente desde aproximadamente 3-20 en % atómico de Cr. Se ha descubierto sorprendentemente que el mejor rendimiento térmico se consigue a bajas cantidades de Cr. Sin embargo, la estabilidad tras el HT puede mejorar a medida que aumenta el contenido de Cr. De esta manera, puede verse que las aleaciones de NbCr de este documento son ventajosas en muchos aspectos, independientemente de si están nitruradas o algo similar. Estos intervalos se proporcionan sólo a efectos de ejemplo. En las formas de realización donde la capa 3 que refleja los IR es de, o incluye, NbCrN_x (es decir, un nitruro de NbCr), la proporción en la capa de nitrógeno respecto a la combinación total de Nb y Cr puede estar representada, en determinadas formas de realización de ejemplo, por (Nb+Cr)_xN_y, donde la relación y/x (es decir, la proporción de N respecto a Nb+Cr) es de 0,2 a 0,9, incluso más preferentemente de 0,3 a 0,8, todavía más preferentemente de 0,4 a 0,7. Se ha descubierto que los intervalos anteriormente mencionados de la relación y/x para los nitruros de NbCr son especialmente beneficiosos.

En otras formas de realización de ejemplo de esta invención, se ha descubierto que el uso de Zr y Nb en la capa 3 que refleja los IR permite que el artículo recubierto resultante logre una excelente durabilidad química y mecánica, y también un buen rendimiento térmico. Por ejemplo, el uso de NbZr y/o NbZrO_x en la(s) capa(s) 3 que refleja(n) los IR permite que el(los) artículo(s) recubierto(s) resultante(s) logre(n): (a) una mayor resistencia a la corrosión por soluciones alcalinas como NaOH (en comparación con las pilas de capas de vidrio/Si₃N₄/Nb/Si₃N₄ y vidrio/Si₃N₄/NbN_x/Si₃N₄); (b) un excelente rendimiento térmico comparable al del Nb y NbN_x; (c) un buen rendimiento mecánico como la resistencia al rayado; y/o (d) una buena estabilidad del color tras el tratamiento térmico (p. ej., un(os) valor(es) ΔE* más bajo(s) que los artículos recubiertos con pilas de capas de vidrio/Si₃N₄/NiCr/Si₃N₄). Se ha descubierto sorprendentemente que en determinados casos de ejemplo, el uso de NbZr en lugar de Nb permite incluso un(os) valor(es) ΔE* menor(es).

Además, en determinadas formas de realización con NbZrO_x de ejemplo, se ha descubierto inesperadamente que la oxidación (p. ej., la oxidación parcial) es especialmente beneficiosa con respecto a la reducción del valor o de los valores ΔE*. Por ejemplo, en determinadas formas de realización de ejemplo, los flujos de gas oxígeno (O₂) al pulverizar catódicamente una(s) diana(s) de NbZr puede ser desde aproximadamente 0,5 hasta 6 sccm/kW, más preferentemente desde aproximadamente 1 hasta 4 sccm/kW, y lo más preferentemente desde aproximadamente 2 hasta 3 sccm/kW (donde kW es una unidad de potencia utilizada en la pulverización catódica). Se ha descubierto que estos flujos de oxígeno llevan a un(os) valor(es) ΔE* significativamente mejorados. El valor o los valores pueden reducirse aún más debido a la oxidación de la capa que incluye NbZr para formar una capa que comprende NbZrO_x, en comparación con las capas no oxidadas de NbZr y NbZrN_x.

En determinadas formas de realización de ejemplo donde la capa 3 incluye Nb y Zr, la relación Zr:Nb (en % atómico) de la capa 3 puede ser desde aproximadamente 0,001 hasta 1,0, más preferentemente desde aproximadamente 0,001 hasta 0,60, e incluso más preferentemente desde aproximadamente 0,004 hasta 0,50, y todavía más preferentemente desde 0,05 hasta 0,2 (p. ej., 0,11). En determinadas formas de realización de ejemplo, con respecto al contenido metálico, la capa que refleja los IR puede incluir desde aproximadamente un 0,1 hasta un 60% de Zr, más preferentemente desde aproximadamente un 0,1 hasta un 40% de Zr, incluso más preferentemente desde un 0,1 hasta un 20%, todavía más preferentemente desde un 0,1 hasta un 15%, más preferentemente desde aproximadamente un 0,4 hasta un 15% de Zr, y lo más preferentemente desde un 3 hasta un 12% de Zr (% atómico). Sorprendente la mejora de la durabilidad se ha observado incluso para contenidos de Zr muy bajos, mientras que al mismo tiempo el rendimiento térmico es comparable a la utilización de Nb. En formas de realización donde la capa 3 que refleja los IR es de, o incluye, NbZrO_x (es decir, un óxido de NbZr), la relación atómica en la capa de oxígeno respecto a la combinación total de Nb y Zr puede estar representada, en determinadas formas de realización de ejemplo, por (Nb+Zr)_xO_y, donde la relación y/x (es decir, la proporción de oxígeno respecto a Nb+Zr) es de 0,00001 a 1,0, incluso más preferentemente de 0,03 a 0,20, y todavía más preferentemente de 0,05 a 0,15. Esta relación es aplicable antes y/o después del tratamiento térmico. De esta manera, puede verse que en determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, la capa que incluye NbZr está parcialmente oxidada, aunque tal oxidación es sin duda importante en el sentido de que resulta en ventajas significativas frente a las versiones no oxidadas.

Sorprendentemente, se ha descubierto que proporcionar una capa 5 de barrera que incluye Cr directamente sobre y en contacto con la capa 3 que refleja los IR que incluye Nb permite un artículo recubierto resultante con una durabilidad química mucho mejor en comparación con una situación donde la capa 5 de barrera que incluye Cr no estaba presente. Para proteger la(s) capa(s) 3 que refleja(n) los IR que incluye(n) Nb del ataque alcalino y/o de la oxidación a temperaturas elevadas, tal(es) capa(s) que refleja(n) los IR que incluye(n) Nb se protege(n) mediante por lo menos una capa 5 de barrera que incluye Cr. Por ejemplo, y sin limitación, la capa 5 de barrera puede consistir esencialmente en Cr, óxido de cromo (CrO_x), o nitruro de cromo (CrN_x) en determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención. Por ejemplo, se ha demostrado experimentalmente que incluso una capa 5 muy delgada

de nitruro de cromo (p. ej., de aproximadamente 25 angstroms de espesor) mejora mucho la durabilidad química de la capa 3 que incluye Nb, especialmente la resistencia a las soluciones alcalinas y a la oxidación. En otros determinados ejemplos, que no se reivindican, el Cr o la capa 5 de barrera pueden reemplazarse con Zr. De esta manera, en tales ejemplos, la capa 5 de barrera puede ser de, o incluir, Zr, ZrO_x , o ZrN_x (aunque las capas de barrera que incluyen Zr no serían tan buenas como las capas que incluyen Cr con respecto a la resistencia a la oxidación).

En determinadas formas de realización de ejemplo, la capa de barrera puede ser de Cr metálico. En otras formas de realización de ejemplo, puede ser de o incluir CrN donde el contenido de nitrógeno de la capa es desde aproximadamente un 1 hasta un 60%, más preferentemente desde aproximadamente un 5-60%, incluso más preferentemente desde aproximadamente un 20-60%.

Aunque la Fig. 1 ilustra un recubrimiento de una manera en la que la capa 3 que incluye Nb está en contacto directo con la capa 2 dieléctrica y la capa 5 de barrera de Cr o CrN está en contacto directo con las capas 3 y 4, la presente invención no se limita a ello. Puede(n) proporcionarse otra(s) capa(s). De esta manera, aunque el recubrimiento o la(s) capa(s) del mismo está(n) "sobre" o "soportada(s) por" el sustrato 1 (directa o indirectamente), puede(n) proporcionarse otra(s) capa(s) entre las mismas. De esta manera, por ejemplo, el sistema de capas y las capas del mismo mostrado en la Fig. 1 se consideran "sobre" el sustrato 1 incluso cuando pueda(n) proporcionarse otra(s) capa(s) entre las mismas (es decir, las expresiones "sobre" y "soportado por" tal como se utilizan en este documento no se limitan a estar directamente en contacto).

Todavía en relación a la Fig. 1, aunque pueden utilizarse diversos espesores en conformidad con uno o más de los objetos y/o las necesidades analizadas en este documento, según determinadas formas de realización de ejemplo no limitativas de esta invención, los materiales y los espesores de ejemplo para las respectivas capas en el sustrato de vidrio 1 son los siguientes (antes y/o después del HT):

Tabla 1 (espesores no limitativos de ejemplo)

Capa	Intervalo de ejemplo (Å)	Preferente (Å)	Lo mejor (Å)
nitruro de silicio (capa 2):	0-1.400 Å	20-900 Å	30-850 Å
Nb_xN_y (capa 3):	50-700 Å	100-500 Å	150-350 Å
CrN_x (capa 5):	10-200 Å	15-50 Å	20-40 Å
nitruro de silicio (capa 4):	100-900 Å	150-800 Å	200-500 Å

En determinadas formas de realización de ejemplo, la estabilidad de color con una HT prolongada puede resultar en una correspondencia considerable entre las versiones tratadas térmicamente y no tratadas térmicamente del recubrimiento o sistema de capas. En otras palabras, en las aplicaciones monolíticas y/o IG, en determinadas formas de realización de esta invención dos sustratos de vidrio con el mismo sistema de recubrimiento sobre los mismos (uno HT tras la deposición y el otro no HT) parecen a simple vista prácticamente iguales. Dicho de otra manera, el artículo recubierto tiene una buena estabilidad de color tras el HT.

Después del tratamiento térmico (HT) como el templado térmico, en determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención los artículos recubiertos tienen características de color como sigue en la Tabla 2. Hay que reseñar que el subíndice "G" significa el color reflectante del lado de vidrio, el subíndice "T" significa el color transmisivo, y el subíndice "F" significa el color del lado de película. Como es conocido en la técnica, lado de vidrio (G) significa el color reflectante cuando se ve desde el lado de vidrio (en contraposición al lado de capa/película) del artículo recubierto. El lado de película (F) (no mostrado en la Tabla 2) significa el color reflectante cuando se ve desde el lado del artículo recubierto en el que se proporciona el recubrimiento 5.

Tabla 2: Características de color/ópticas debido al/después del tratamiento térmico

	General	Preferente	Lo más preferente
ΔE^*_G	$\leq 3,0$	$\leq 2,5$	$\leq 2,0$
ΔE^*_T	$\leq 5,0$	$\leq 2,5$	$\leq 2,0$
a^*_G	-6 a +6	-4 a +4	-3 a +3
b^*_G	-30 a +25	-25 a +20	-20 a +10
Δa^*_G	$\leq 1,6$	$\leq 1,0$	$\leq 0,8$
Δb^*_G	$\leq 1,5$	$\leq 1,0$	$\leq 0,6$
ΔL^*_G	≤ 5	≤ 3	≤ 2
$T_{vis}(TY)$:	8-80%	10-50%	10-30%

$R_s(\Omega/\text{cuad})$: <250 <150 <110

Los artículos recubiertos de este documento pueden tener incluso un valor ΔE^* reflectante del lado de vidrio (ΔE^*_G) no superior a 1,8 ó 1,2 en determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención.

5 La Fig. 2 ilustra otra forma de realización de ejemplo de esta invención. La forma de realización de la Fig. 2 difiere de la forma de realización de la Fig. 1 en que se proporciona una capa 3' que refleja los IR que incluye Nb adicional y unas capas 5' y 5'' de barrera de Cr o CrN_x adicionales. La capa 3' puede ser de cualquier material adecuado que incluye los mencionadas anteriormente con respecto a la capa 3 que refleja los IR que incluye Nb, mientras que las capas 5' y 5'' pueden ser de cualquier material adecuado que incluye los mencionados anteriormente con respeto a la capa 5 de barrera que incluye Cr.

10 La Fig. 3 ilustra otra forma de realización de ejemplo de esta invención. La forma de realización de la Fig. 3 es la misma que la forma de realización de la Fig. 1, salvo que incluye adicionalmente un recubrimiento superior multicapa que comprende una capa 4 que incluye nitruro de silicio y una capa 6 que incluye óxido de circonio. Se ha descubierto que este recubrimiento superior protege significativamente la(s) capa(s) que refleja(n) los IR que incluye(n) Nb debajo del mismo. Este recubrimiento superior multicapa 4, 6 puede utilizarse, o no, en combinación con la capa 5 de barrera que incluye Cr en distintas formas de realización de esta invención. Determinados recubrimiento superior multicapa en este sentido se describen en 10/406.003, depositada el 3 de abril de 2003, cuya divulgación se incorpora de esta manera en este documento por referencia.

15 En el recubrimiento superior multicapa de nitruro/ ZrO_x mostrado en la Fig. 3, el óxido de circonio 6 proporciona durabilidad mecánica y química (p. ej., mayor resistencia al rayado y mayor resistencia a la corrosión por soluciones alcalinas y similares) y la capa 4 subyacente que incluye nitruro (p. ej., nitruro de silicio) proporciona tanto durabilidad como tratabilidad térmica evitando que cantidades significativas de oxígeno difundan del óxido de circonio a la capa 3 que refleja los IR durante el tratamiento térmico (HT). Se ha descubierto sorprendentemente que la combinación de nitruro/ ZrO_x en un recubrimiento superior multicapa permite un artículo recubierto que es química y mecánicamente duradero, tiene unas propiedades ópticas aceptables como la transmitancia y/o la reflectancia, y que es termotratable de manera comercialmente aceptable (es decir, con unos valores ΔE^* razonables). También se ha descubierto sorprendentemente que la combinación de nitruro/ ZrO_x en un recubrimiento superior de doble capa mejora significativamente la resistencia de un artículo recubierto a los daños por entornos de alta humedad, mejorando así la vida de almacenamiento. En otras formas de realización de ejemplo de esta invención, el óxido de circonio puede ser reemplazado por óxido de cromo, y el nitruro debajo del mismo es opcional.

20 En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención, el recubrimiento superior puede incluir una serie de capas 4/6 delgadas alternas que comprenden nitruro (p. ej., nitruro de silicio)/ZrO (p. ej., superretículas). Por ejemplo, en una forma de realización alternativa de ejemplo de esta invención, el recubrimiento superior puede comprender las siguientes capas alejándose del sustrato de vidrio: nitruro/ ZrO_x /nitruro/ ZrO_x /nitruro/ ZrO_x (donde el nitruro puede ser de, o incluir, nitruro de silicio, o cualquier otro nitruro adecuado). Aunque tales superretículas pueden iniciarse a partir del nitruro de silicio, también pueden iniciarse a partir del óxido de Zr en determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención (p. ej., cuando la oxidación de la capa inferior es deseada o puede tolerarse).

25 La Fig. 4 ilustra otra forma de realización de ejemplo de esta invención. La forma de realización de la Fig. 4 combina el recubrimiento superior multicapa 4,6 de la forma de realización de la Fig. 3 con la pila de capas subyacente de la forma de realización de la Fig. 2.

30 En otros ejemplos, que no se reivindican, una, dos o más de las capas que incluyen Nb anteriormente mencionadas (3, 3' y/o 3'') pueden reemplazarse con capas que incluyen Cr. Capas que incluyen Cr de ejemplo son Cr, NiCr, NiCrN_x metálicos o similares. Por ejemplo, véase otro ejemplo que se muestra en la Fig. 5. El ejemplo de la Fig. 5 es similar a la forma de realización de la Fig. 1 por ejemplo, salvo que la capa 3 que incluye Nb se reemplaza con una capa 13 que incluye Cr.

35 Aunque las Figs. 3 y 4 ilustran la capa 6 de recubrimiento superior del recubrimiento de ZrO_x , esta invención no se limita a ello. Por ejemplo, la capa 6 de recubrimiento superior en cualquier forma de realización de este documento puede ser de, o incluir, uno o más de: un óxido de ZrY (ZrYO_x), un nitruro de Zr (ZrN), un óxido de SiZr (SiZrO_x), y/o un nitruro de SiZr (SiZrN_x). Por ejemplo, la forma de realización de la Fig. 6 incluye un recubrimiento superior 15 que puede ser de, o incluir, un óxido de ZrY (ZrYO_x), un nitruro de Zr (ZrN), o un nitruro y/o un óxido de SiZr (p. ej., SiZrO_x).

40 En relación a la forma de realización de la Fig. 6, se ha descubierto sorprendentemente que una capa 15 de recubrimiento superior de, o que incluye, ZrYO_x tiene una excelente resistencia a los ácidos y a las soluciones alcalinas como lo es el óxido de Zr; pero el ZrYO_x tiene una microestructura mejorada que es más estable en el HT que el óxido de Zr puro. De esta manera, puede verse que el ZrYO_x tiene unos resultados inesperados asociados al mismo para una capa 15 de recubrimiento superior. En determinadas formas de realización de ejemplo de esta invención que utilizan una capa 15 de ZrYO , el contenido de Y de la misma es del 1 al 20%, más preferentemente

del 5 al 15%, siendo un ejemplo de aproximadamente el 7% (% atómico). Por ejemplo, en la forma de realización de la Fig. 6, las capas 4 y 5 son opcionales.

En otros ejemplos, se ha descubierto que una capa 10 de, o que incluye, SiZrO_x tenía una resistencia química excelente, que incluía una buena resistencia a soluciones alcalinas (sin sufrir daños tras una hora de ebullición con NaOH). En determinados ejemplos de esta invención puede formarse una capa 10 de recubrimiento superior de SiZrO_x pulverizando catódicamente una diana que incluye aproximadamente un 25% de Zr (por intervalos, del 10-50% de Zr, más preferentemente del 20-30% de Zr) y el resto de la diana estando hecha básicamente de Si. Por supuesto, se utilizaría gas oxígeno en la cámara de pulverización catódica; opcionalmente, en combinación con argón. Los recubrimientos superiores según la forma de realización de la Fig. 6 pueden utilizarse en relación con pilas de capas dobles o simples (es decir, los recubrimientos tienen una, dos o más capas que reflejan los IR).

En la técnica del recubrimiento de vidrio se utilizan predominantemente determinadas expresiones, especialmente cuando se definen las propiedades y las características de gestión solar del vidrio recubierto. Tales expresiones se utilizan en este documento según su significado conocido. Por ejemplo, tal como se utiliza en este documento:

La intensidad de luz de longitud de onda visible reflejada, e. i. la "reflectancia" se define por su porcentaje y se indica como RXY (es decir el valor Y citado más adelante en el ASTM E-308-85), en el que "X" es "G" para el lado de vidrio o "F" para el lado de película. "Lado de vidrio" (p. ej. "G") significa tal como se ve desde el lado del sustrato de vidrio opuesto a aquel en el que se encuentra el recubrimiento, mientras que "lado de película" (es decir "F") significa tal como se ve desde el lado del sustrato de vidrio en el que se encuentra el recubrimiento.

Las características de color se miden e indican en este documento utilizando las coordenadas y la escala CIE LAB a^*, b^* (es decir el diagrama CIE a^*, b^* , 111.CIE-C, observador de grado 2). Pueden utilizarse de manera equivalente otras coordenadas similares como mediante el subíndice "h" para indicar el uso convencional de la escala Hunter Lab, o el 111.CIE-C, observador 10, o las coordenadas CIE LUV u^*, v^* . Estas escalas se definen en este documento según el ASTM D-2244-93 "Standard Test Method for Calculation of Color Differences From Instrumentally Measured Color Coordinates" 9/15/93, ampliado por el ASTM E-308-85, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 06.01 "Standard Method for Computing the Colors of Objects by 10 Using the CIE System" y/o como se informa en el volumen de referencia IES LIGHTING HANDBOOK 1981.

Los términos "emitancia" y "transmitancia" son bien entendidos en la técnica y se utilizan en este documento según su significado conocido. De esta manera, por ejemplo, las expresiones transmitancia de luz visible (TY), transmitancia de radiación infrarroja, y transmitancia de radiación ultravioleta (T_{UV}) son conocidos en la técnica. La transmitancia total de energía solar (TS) suele caracterizarse como un promedio ponderado de estos valores de 300 a 2500 nm (W, visible e IR cercano). Con respecto a estas transmitancias, la transmitancia visible (TY), tal como se indica en este documento, se caracteriza por el estándar CIE Illuminant C, observador de grado 2, técnica a 380-720 nm; el infrarrojo cercano es de 720-2500 nm; el ultravioleta es de 300-800 nm; y el solar total es de 300-2500 nm. Sin embargo, para fines de emitancia, se emplea un rango concreto de infrarrojos (es decir, 2.500-40.000 nm).

La transmitancia visible puede medirse utilizando técnicas convencionales conocidas. Por ejemplo, utilizando un espectrofotómetro, como un Perkin Elmer Lambda 900 o un Hitachi U₄₀₀₁, se obtiene una curva espectral de transmisión. A continuación se calcula la transmisión visible utilizando la metodología anteriormente mencionada del ASTM 308/2244-93. Puede emplearse un menor número de puntos de longitudes de onda de los recomendados, si se desea. Otra técnica para medir la transmitancia visible es emplear un espectrómetro como un espectrofotómetro Spectrogard comercialmente disponible fabricado por Pacific Scientific Corporation. Este dispositivo mide e indica directamente la transmitancia visible. Como se ha indicado y medido en este documento, la transmitancia visible (es decir el valor Y en el sistema CIE de triestímulos, ASTM E-308-85) utiliza el Ill. C., observador de grado 2.

Otra expresión empleada en este documento es la "resistencia laminar". La resistencia laminar (R_s) es un término conocido en la técnica y se utiliza en este documento según su significado conocido. En este documento se indica en ohmios por unidades cuadradas. En términos generales, esta expresión se refiere a la resistencia en ohmios para cualquier cuadrado de un sistema de capas en un sustrato de vidrio a una corriente eléctrica que pasa a través del sistema de capas. La resistencia laminar es una indicación de lo bien que la capa o el sistema de capas está reflejando la energía infrarroja, y suele por tanto utilizarse junto con la emitancia como medida de esta característica. La "resistencia laminar" puede por ejemplo medirse convenientemente utilizando un óhmetro sonda de 4 puntos, como una sonda de resistividad de 4 puntos desechable con un cabezal de Magnetron Instruments Corp., modelo M-800 producido por Signatone Corp. de Santa Clara, California.

"Durabilidad química" o "químicamente duradero" se utiliza en este documento como sinónimo del término de la técnica "químicamente resistente" o "estabilidad química". Por ejemplo, la durabilidad química puede determinarse sometiendo a ebullición una muestra de un sustrato de vidrio recubierto en aproximadamente 500 cc de HCl al 5% durante una hora (es decir a unos 195 F). De manera alternativa, la durabilidad química puede determinarse mediante una ebullición con NaOH que incluye someter a ebullición una muestra de un sustrato de vidrio recubierto en una solución con un pH de aproximadamente 12,2 que es una mezcla de agua y NaOH (aproximadamente un

0,4% de NaOH); la solución está disponible en LabChem, Inc., Cat. No. LC 24270-4 (esto es lo que se entiende por ebullición con NaOH en este documento). La ebullición con NaOH puede llevarse a cabo a una temperatura de aproximadamente 145 grados F, o aproximadamente 195 grados F en otros casos.

5 Las expresiones "tratamiento térmico" y "tratar térmicamente" tal como se utilizan en este documento significan calentar el artículo a una temperatura suficiente para permitir el templado térmico, el doblado, y/o el endurecimiento por calor del artículo que incluye vidrio. Esta definición incluye, por ejemplo, calentar un artículo recubierto a una temperatura de por lo menos unos 580 grados C durante un tiempo suficiente para permitir el templado. En algunos casos, el HT puede ser durante por lo menos aproximadamente 4 ó 5 minutos.

10 Una vez dada la divulgación anterior se pondrán de manifiesto para el experto en la técnica muchas otras características, modificaciones y mejoras. Por lo tanto, tales otras características, modificaciones y mejoras se consideran parte de esta invención, cuyo alcance viene determinado por las siguientes reivindicaciones:

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un artículo recubierto para una ventana, incluyendo el artículo recubierto un sistema de capas soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el sistema de capas:
una capa que refleja los IR que incluye Nb situada entre por lo menos unas capas dieléctricas primera y segunda; y
una capa de barrera que incluye Cr situada sobre y directamente en contacto con la capa que refleja los IR que incluye Nb.
- 10 **2.** El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa que refleja los IR que incluye Nb comprende por lo menos un 20% de Nb.
- 15 **3.** El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa que refleja los IR que incluye Nb comprende por lo menos uno de Nb, NbN_x, NbCr, NbCrN_x, y NbZrO_x.
- 20 **4.** El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa de barrera que incluye Cr comprende nitruro de cromo.
- 25 **5.** El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que por lo menos una de las capas dieléctricas primera y segunda comprende nitruro de silicio.
- 30 **6.** El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que cada una de las capas dieléctricas primera y segunda comprende nitruro de silicio.
- 35 **7.** El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto se trata térmicamente y tiene un valor ΔE^* (reflectante del lado de vidrio) no superior a 3,0 después de y/o debido al tratamiento térmico.
- 40 **8.** El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto tiene una transmisión visible del 8 al 80%.
- 45 **9.** El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto se trata térmicamente y tiene un valor ΔE^* (reflectante del lado de vidrio) no superior a 2,0 después de y/o debido al tratamiento térmico.
- 50 **10.** El artículo recubierto de la reivindicación 9, en el que el artículo recubierto tiene un valor ΔE^* (reflectante del lado de vidrio) no superior a 1,8 después de y/o debido al tratamiento térmico.
- 55 **11.** El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa que refleja los IR que incluye Nb comprende nitruro de niobio representado por Nb_xN_y, donde una relación y/x de N respecto a Nb es de 0,3 a 0,9.
- 60 **12.** El artículo recubierto de la reivindicación 11, en el que la relación y/x es de 0,4 a 0,8.
- 13.** El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa de barrera que incluye Cr consiste esencialmente en Cr o un nitruro de Cr.
- 14.** El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto no tiene ninguna capa metálica que refleja los infrarrojos (IR) que incluya Ag o Au.
- 15.** El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto es una unidad de ventana IG, una ventana monolítica, o una ventana laminada.
- 16.** El artículo recubierto de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un recubrimiento superior multicapa proporcionado sobre por lo menos la capa que refleja los IR, en el que el recubrimiento superior incluye una primera capa que comprende nitruro de silicio con un índice de refracción "n" de 1,7 a 2,5 y una segunda capa que comprende óxido de circonio situada por encima de la primera capa que comprende nitruro de silicio.
- 17.** El artículo recubierto de la reivindicación 16, en el que la primera capa que comprende nitruro de silicio tiene un índice de refracción "n" de 1,9 a 2,2.

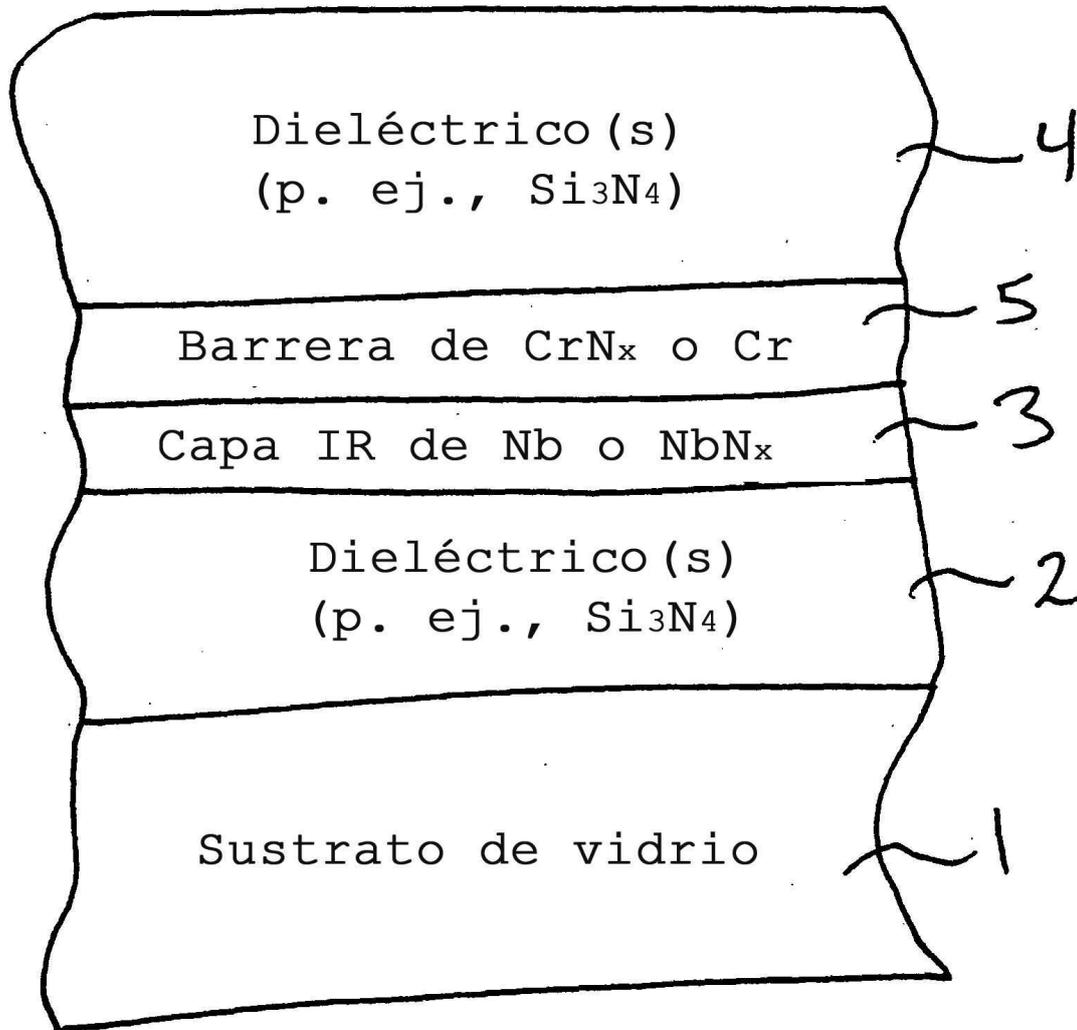


Fig. 1

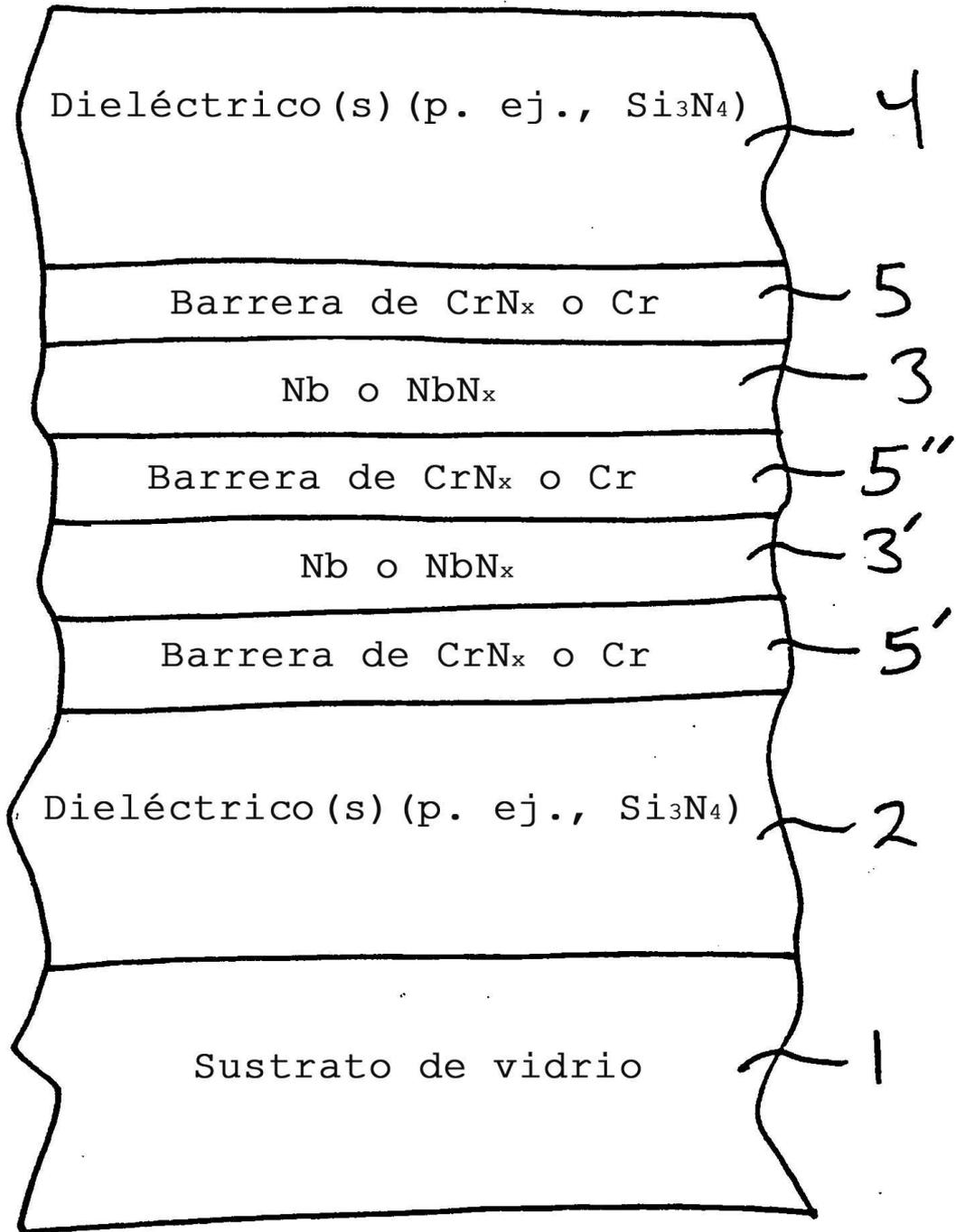


Fig. 2

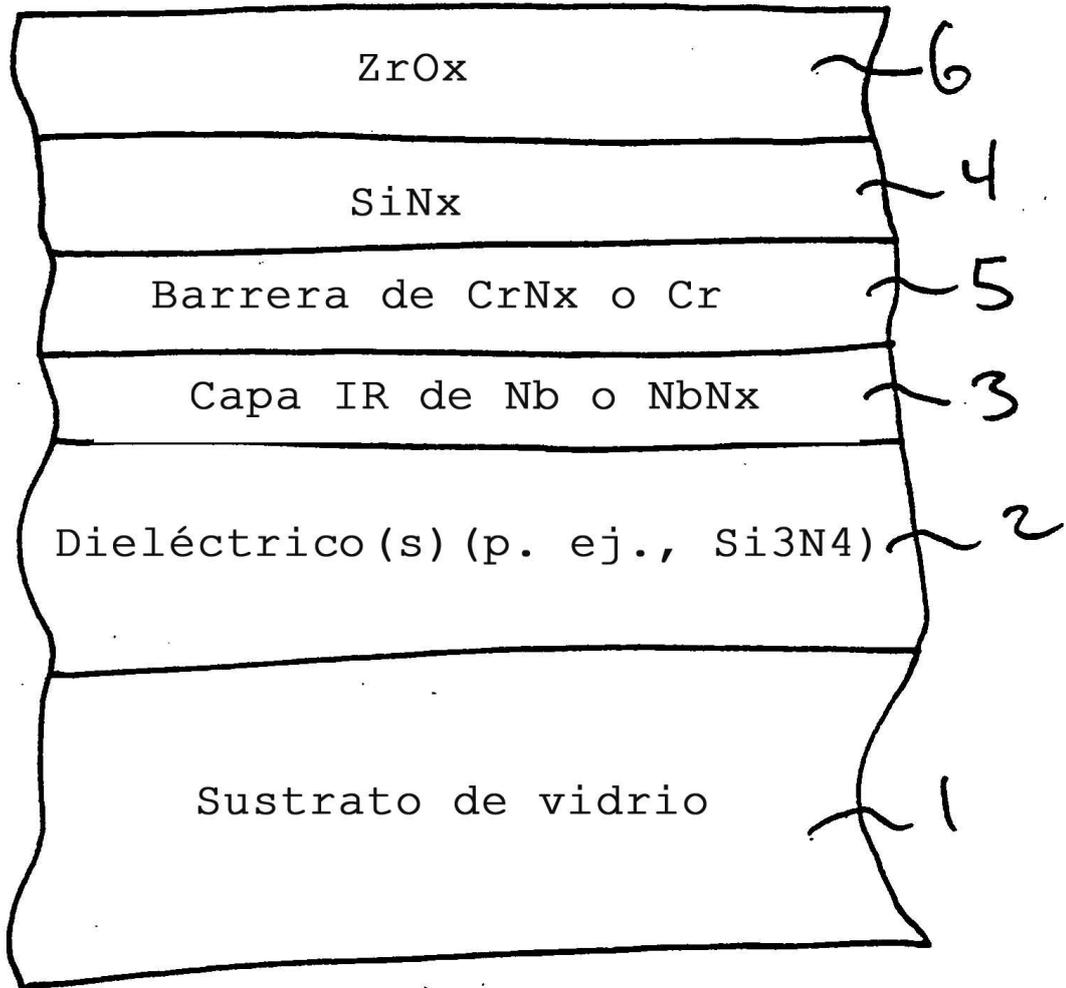


Fig. 3

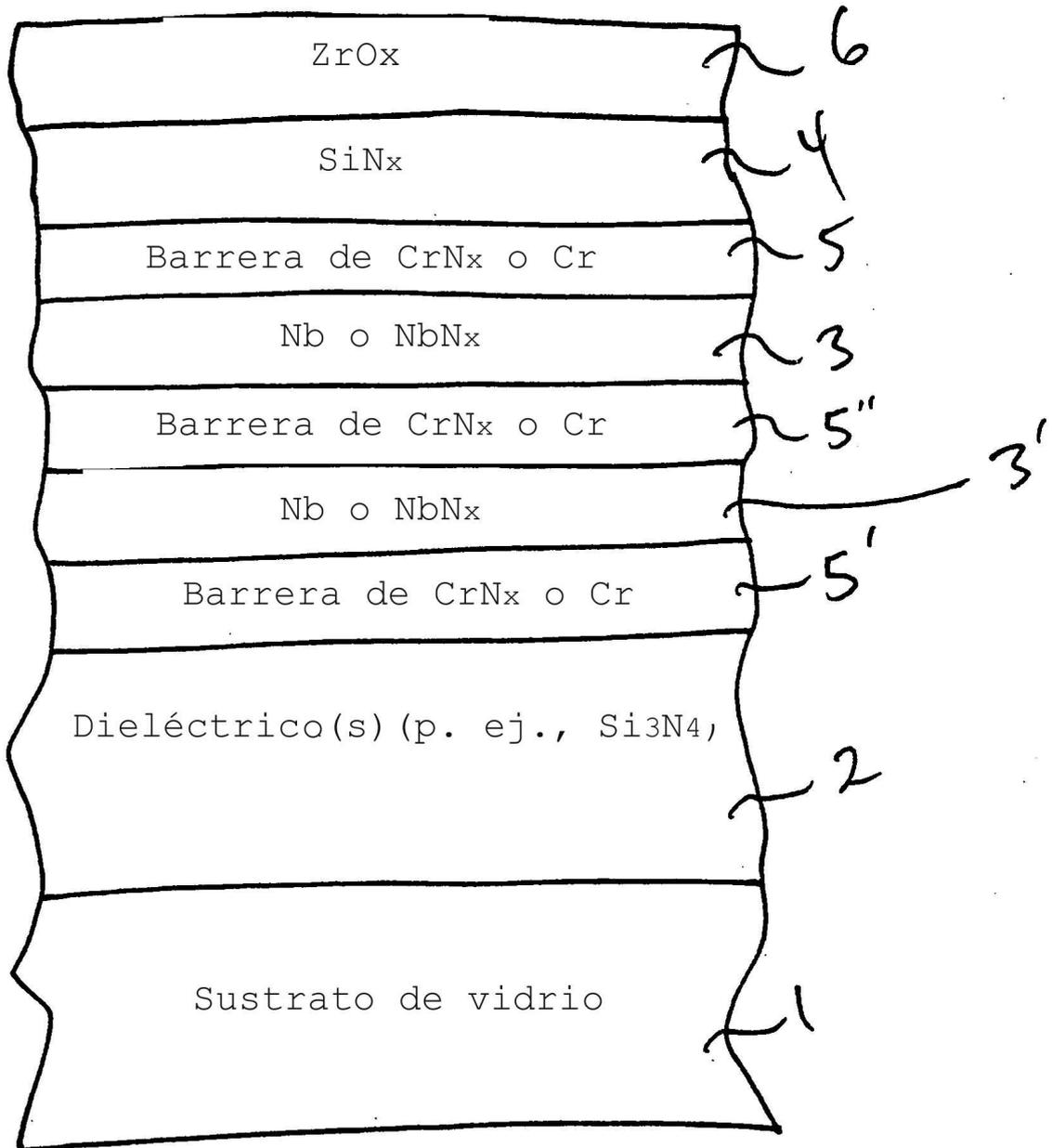


Fig. 4

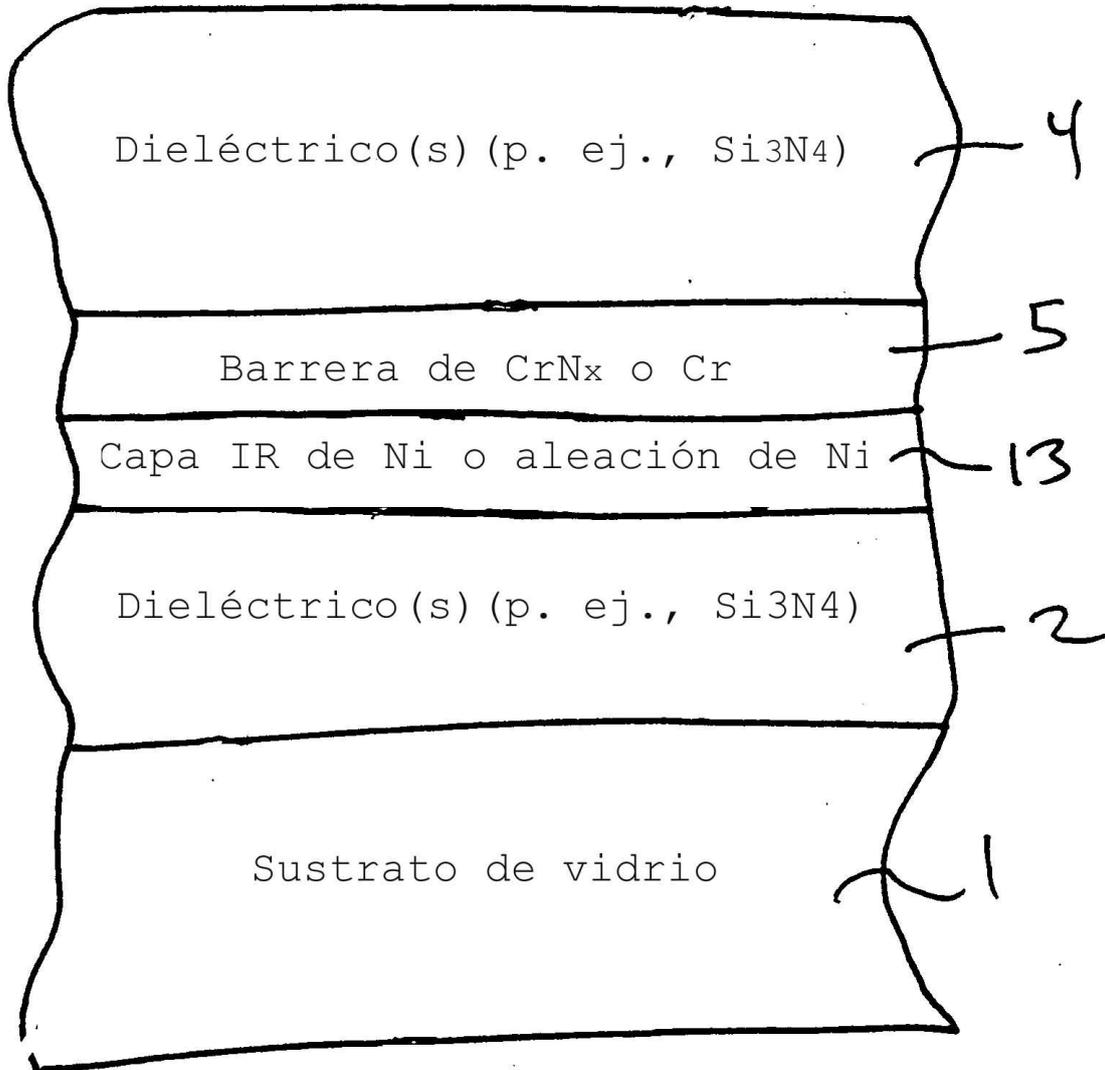


Fig. 5

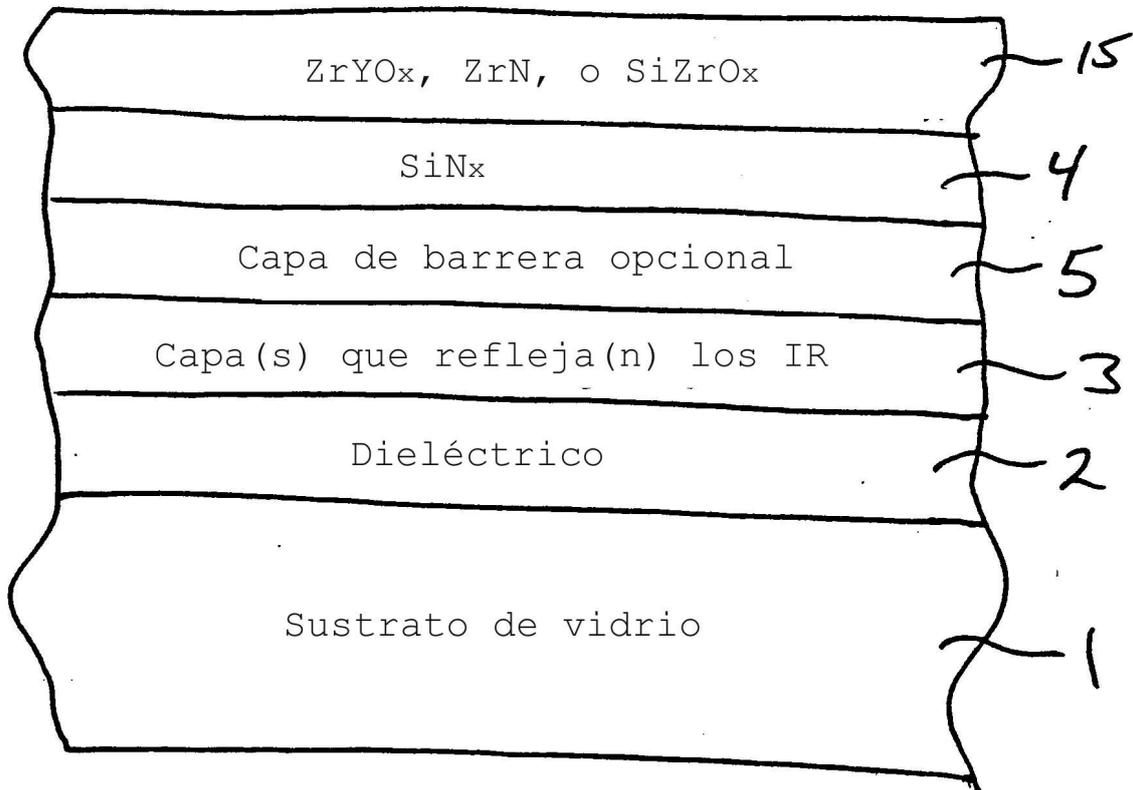


Fig. 6