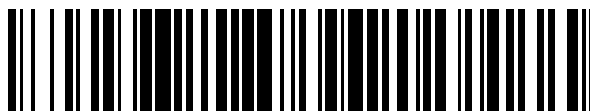


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 502**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **00918084 .5**
96 Fecha de presentación: **15.03.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1169275**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.01.2002**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de revestimientos ligeramente opalescentes y los revestimientos y los artículos revestidos fabricados con los mismos**

30 Prioridad:
18.03.1999 US 125050 P
17.12.1999 US 172283 P
09.03.2000 US 521845

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

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2012

72 Inventor/es:
SZANYI, Janos;
SOPKO, John F. y
NEUMAN, George A.

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2012

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

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).

ES 2 388 502 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimientos de fabricación de revestimientos ligeramente opalescentes y los revestimientos y los artículos revestidos fabricados con los mismos

Referencia cruzada con solicitudes publicadas

- 5 La presente solicitud reivindica los beneficios de la Solicitud Provisional de los Estados Unidos N° de Serie 60/172.283, presentada el 17 de diciembre de 1999 y en la Solicitud Provisional de los Estados Unidos N° de Serie 60/125.050, presentada el 18 de marzo de 1999.

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

- 10 La presente invención se refiere, en general, a revestimientos y artículos revestidos y, más particularmente, a procedimientos de deposición de revestimientos y la fabricación de artículos revestidos ligeramente opalescentes y/o de baja emisividad. La presente invención se refiere también a revestimientos con control solar para artículos para reducir la transmisión de la energía infrarroja (IR), especialmente la energía del infrarrojo cercano (NIR), manteniendo una transmisión de la luz visible relativamente alta y un color transmitido y/o reflejado sustancialmente neutro del artículo revestido.

2. Descripción de la tecnología actualmente disponible

- Los revestimientos de baja emisividad depositados sobre un sustrato, por ej., un sustrato de vidrio, se utilizan en muchas aplicaciones, como puertas transparentes de frigoríficos, ventanas de hornos, ventanas arquitectónicas, por ej., ventanas comerciales o residenciales y ventanas de vehículos, por nombrar sólo algunas de ellas. Emisividad se refiere a la propensión que tiene una superficie de emitir o radiar energía. Los "revestimientos de baja emisividad" permiten la transmisión de la energía ultravioleta (UV), por ej., inferior a 400 nm y la energía de longitud de onda visible, por ej., de 400 nm a aproximadamente 780 nm, a través de una ventana, pero reflejan la energía infrarroja (IR), por ej., superior a aproximadamente 780 nm. Dichos revestimientos de baja emisividad son atractivos, por ejemplo, para su uso en ventanas arquitectónicas, ya que evitan la pérdida de calor radiante durante los períodos fríos, reduciendo los costes de calefacción durante el invierno y los costes del aire acondicionado durante el verano.

- Sin embargo, los revestimientos de baja emisividad no son adecuados para su uso en climas más cálidos, como en el Sur de los Estados Unidos, ya que los revestimientos de baja emisividad transmiten un elevado porcentaje de luz visible durante el día que puede calentar el interior del edificio, aumentando de esta manera los costes de climatización. Ejemplos de revestimientos de baja emisividad frecuentemente utilizados incluyen óxidos metálicos, tales como óxido de estaño (SnO_2) u óxidos metálicos dopados, tales como óxido de estaño dopado con flúor (F). La patente US- 4.952.423 divulga un revestimiento de baja emisividad de óxido de estaño dopado con flúor.

- En los climas más cálidos, son deseables los revestimientos que proporcionan no sólo baja emisividad, sino también propiedades de control solar, tal como el reflejo o la absorción de la energía o que tienen un coeficiente de sombra bajo. La expresión "coeficiente de sombra" se usa generalmente en la industria del vidrio y se refiere a la ganancia de calor obtenida cuando un entorno se expone a la radiación solar a través de un área dada de apertura o acristalamiento por la ganancia de calor obtenida con un cristal de transparente de un solo panel de 1/8 pulgadas (0,31 cm) de grosor (Procedimiento de cálculo estándar ASHRAE). Al vidrio transparente de 1/8 pulgadas (0,31 cm) de grosor se le asigna un valor de 1,00. Un coeficiente de sombra inferior a 1 indica un mayor rechazo del calor que un cristal transparente de un solo panel y viceversa.

- 40 El óxido de estaño dopado con flúor proporciona características de baja emisividad. El óxido de estaño dopado con otros materiales, tales como antimonio (Sb), puede tener características de reflexión y absorción de la energía solar. Los revestimientos de óxido de estaño dopados con antimonio son más absorbentes de la energía solar que el óxido de estaño solo. El dopaje del óxido de estaño con antimonio aumenta la absorción de la energía solar del infrarrojo cercano y también reduce la transmisión de la luz visible, características particularmente útiles en climas cálidos para prevenir el sobrecalentamiento del interior de un edificio o vehículo en los meses de verano.

- Además del óxido de estaño, otros óxidos metálicos utilizados en la formación de revestimientos de baja emisividad y/o control solar incluyen Sb_2O_3 , TiO_2 , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , InO_2 y SiO_2 . Sin embargo, el óxido de estaño tiene ventajas respecto a estos otros óxidos metálicos debido a su resistencia a la abrasión, dureza y propiedades conductoras. Las ventajas de baja emisividad y control solar se pueden obtener proporcionando un revestimiento que tenga un material de revestimiento de baja emisividad, tal como flúor dopado con óxido de estaño, con un material de revestimiento con control solar, tal como óxido de estaño dopado con antimonio o proporcionando un revestimiento que tiene materiales con emisividad mixta y control solar, tales como óxido de estaño dopado con antimonio y flúor. Un ejemplo de uno de estos tipos de revestimientos se divulga en el documento GB 2.302.102.

- El documento US-4.504.109 divulga un laminado protector de la radiación infrarroja en el que alternan capas protectoras de la radiación infrarroja con capas de reflexión inferencial.

El documento GB 2.302.102 divulga un revestimiento que tiene un única capa de óxido de estaño/antimonio, en la cual el estaño y el antimonio están en una relación molar especificada y también divulga una capa de óxido de estaño dopado con flúor sobre una capa de óxido de estaño/antimonio.

Como regla general para los revestimientos de óxido metálico o de óxido metálico dopado, a medida que aumenta el grosor del revestimiento, disminuye la emisividad del revestimiento y aumenta la conductividad del revestimiento. Por consiguiente, si no están implicados otros factores, podría obtenerse un revestimiento de control solar que tiene una baja emisividad, por ej., menos de aproximadamente 0,2, simplemente aumentando el grosor del revestimiento hasta un nivel para proporcionar la emisividad deseada. Sin embargo, el aumento del grosor del revestimiento también tiene las desventajas de aumentar la opalescencia, es decir, la cantidad o porcentaje de luz dispersada al pasar a través de un objeto y de disminuir la cantidad de transmisión de la luz visible. Dichos revestimientos también pueden presentar iridiscencia no deseable. Especialmente, en las ventanas de edificios o de vehículos, no se desea tal opalescencia e iridiscencia.

Para la mayoría de las aplicaciones comerciales, una opalescencia mayor de aproximadamente 1,5% se considera generalmente objetable. Por consiguiente, la capacidad de proporcionar un revestimiento de baja emisividad con o sin propiedades de control solar se ha visto limitada hasta el momento por la necesidad de minimizar la opalescencia del revestimiento hasta niveles comercialmente aceptables.

El documento GB 2.302.102 postula que dicha opalescencia del revestimiento se debe a una opalescencia causada por la migración de iones de sodio desde el sustrato de vidrio hasta el recubrimiento y propone proporcionar una capa barrera de óxido de silicio no estequiométrica entre el sustrato de vidrio y el recubrimiento para bloquear la migración del ion sodio para reducir la opalescencia.

Muchos revestimientos reflectivos de la radiación infrarroja conocidos también presentan iridiscencia o colores de interferencia con luz reflejada y transmitida. Los materiales transparentes revestidos, tales como ventanas de vehículos, que proporcionan una menor transmitancia de la radiación infrarroja y una transmitancia de la energía solar total menor para reducir la ganancia de calor en el interior del vehículo también deberían ser preferiblemente o sustancialmente neutros, por ej., de un color que no resaltase respecto al color general del vehículo.

Como apreciará el experto en la materia, sería ventajoso proporcionar un revestimiento, artículo revestido y/o procedimiento de revestimiento que proporcione un revestimiento de relativamente baja emisividad, por ej., un revestimiento con una emisividad inferior a aproximadamente 0,2, que tenga también una opalescencia baja, por ej., menos de aproximadamente 2,0%. También sería ventajoso proporcionar un revestimiento y/o un artículo revestido que tenga una transmisión infrarroja reducida y/o un coeficiente de sombra bajo, a la vez que se mantiene una transmisión a la luz visible relativamente elevada y una iridiscencia reducida.

Resumen de la invención

Un artículo revestido de la invención incluye una primera superficie de revestimiento, una segunda superficie de revestimiento y una capa de interrupción situada entre la primera y la segunda superficies de revestimiento. La capa de interrupción está configurada para interrumpir la estructura cristalina del revestimiento.

Este artículo de la invención incluye una primera capa sustancialmente cristalina, una segunda capa sustancialmente cristalina depositada sobre la primera capa y una capa de interrupción localizada entre la primera y la segunda capas. La capa de interrupción está configurada para prevenir o al menos reducir el crecimiento epitaxial de la segunda capa sobre la primera capa.

Este artículo incluye una primera capa sustancialmente cristalina, que incluye óxido de estaño dopado con antimonio que tiene un grosor de 1.000 Å hasta aproximadamente 2.300 Å con una relación atómica estaño-antimonio de 8,0 a 12,0. Preferiblemente, la segunda capa sustancialmente cristalina está depositada sobre la primera capa, incluyendo la segunda capa óxido de estaño dopado con flúor y que tiene un grosor de, por ejemplo, aproximadamente 3.000 Å hasta aproximadamente 3.600 Å y una capa de interrupción situada entre la primera y la segunda capas cristalinas. La capa de interrupción, por ej., una capa amorfa, evita o al menos reduce el crecimiento epitaxial de la segunda capa sobre la primera.

Un procedimiento de revestimiento de un sustrato incluye depositar una primera capa sustancialmente cristalina sobre al menos una parte de un sustrato, depositar una capa de interrupción sobre la primera capa y depositar una segunda capa sustancialmente cristalina sobre la capa de interrupción. La capa de interrupción está configurada para evitar o reducir el crecimiento epitaxial de la segunda capa sobre la primera capa, teniendo la primera capa de óxido metálico dopado con estaño conductora un grosor de 1.000 Å a 2.300 Å con una relación antimonio-estaño de 8,0 a 12,0.

Otro procedimiento de formación de un artículo revestido incluye proporcionar un sustrato, depositar una capa de supresión del color en al menos una parte del sustrato, teniendo la capa de supresión del color un grosor de, por ejemplo, aproximadamente 50 Å a aproximadamente 3.000 Å y depositando después la primera capa de óxido metálico conductora sustancialmente transparente sobre la capa de supresión del color.

Breve descripción de los dibujos

Se obtendrá un conocimiento completo de la invención a partir de la siguiente descripción considerada conjuntamente con las figuras de los dibujos acompañantes, en donde los números de referencia identifican a todas las partes.

- 5 La Fig. 1 es una vista lateral, en sección transversal (no a escala) de un revestimiento y un artículo revestido que incorpora características de la invención;
La Fig. 2 es una vista lateral, en sección transversal (no a escala) de otro revestimiento y un artículo revestido que incorpora características de la invención;
10 La Fig. 3 es una vista lateral, en sección transversal (no a escala) de otro revestimiento más y un artículo revestido que incorpora características de la invención;
La Fig. 4 es un gráfico de absorción solar frente a longitud de onda para varios revestimientos de óxido de estaño dopados con antimonio sobre vidrio flotado;
La Fig. 5 es un gráfico de transmitancia frente a longitud de onda para un artículo revestido de la invención;
15 La Fig. 6 es un gráfico de transmitancia frente a longitud de onda de un artículo revestido de la invención que tiene una capa de óxido de estaño dopado con antimonio más gruesa que la de la Fig. 5;
La Fig. 7 es un gráfico de transmitancia frente a longitud de onda de un artículo revestido con y sin capa de óxido de titanio;
La Fig. 8 es un gráfico de variación del color con cambios en el grosor de la capa de óxido de estaño dopado con flúor;
20 La Fig. 9 es un gráfico de variación del color con cambios en el grosor de la capa de óxido de estaño dopado con flúor de un revestimiento que tiene una capa de óxido de estaño dopado con flúor sobre dos estratos de óxido de estaño dopado con antimonio y
La Fig. 10 es un gráfico de variación del color con cambios en el grosor de los estratos de óxido de estaño dopado con antimonio del revestimiento de la Fig. 9.

Descripción de las realizaciones preferidas

Excepto en los ejemplos operativos, o cuando se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades o componentes, condiciones de reacción, etc., utilizados en la descripción y en las reivindicaciones se han de entender como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Además, cualquier referencia numérica a cantidades, salvo que se especifique otra cosa, es "en peso".

- 30 Centrándonos primero en el problema de la opalescencia, aquí se postula que para los revestimientos cristalinos o sustancialmente cristalinos, por ej., los revestimientos cristalinos de óxido metálico de baja emisividad, superiores a aproximadamente 2.000 Å a aproximadamente 4.000 Å de grosor, la opalescencia del revestimiento es debida fundamentalmente a la morfología de la superficie del revestimiento y no a los factores de opalescencia interna como previamente se pensaba.

- 35 Como regla general, los revestimientos de baja emisividad y/o control solar son típicamente cristalinos porque la estructura cristalina proporciona las ventajas de una mejor adhesión a sustratos de vidrio, una mayor durabilidad y también proporcionan un crecimiento del revestimiento más rápido y, por tanto, una mayor eficiencia química. Otra ventaja de la estructura cristalina es que aumenta la conductividad eléctrica, lo cual favorece una emisividad más baja. Sin embargo, la estructura del revestimiento cristalino, independientemente de si está formada por una o más
40 capas o materiales de revestimiento, puede conducir a la formación de estructuras cristalinas individuales grandes, por ej., superiores a aproximadamente 2.000 Å a aproximadamente 4.000 Å de grosor, lo cual puede dar lugar a una elevada rugosidad o irregularidad superficial y, por lo tanto, una opalescencia elevada, superior a aproximadamente el 2%.

- Por ejemplo, para formar un revestimiento cristalino de baja emisividad/control solar que tiene una capa de óxido de estaño (SnO_2) dopado con flúor (F) sobre una capa de óxido de estaño dopado con antimonio (Sb), se aplican
45 primero sobre el sustrato los precursores óxido de estaño y antimonio. Los precursores antimonio y óxido de estaño se nuclean sobre la superficie del sustrato para iniciar la formación de cristales de óxido de estaño dopado con antimonio que crecen en tamaño a medida que se aplica más material precursor. Cuando la primera capa cristalina se aplica en un grosor deseado, los precursores flúor y óxido de estaño se depositan sobre la primera capa para
50 formar una segunda capa cristalina de óxido de estaño dopado con flúor. Como se utiliza en la presente invención, los términos "dopado" y "dopante" se refieren a un material que puede estar presente en la estructura cristalina de otro material o puede estar presente en los intersticios de otro material.

- Sin embargo, ahora se ha determinado que si los materiales precursores de la segunda capa cristalina se depositan directamente sobre la primera capa cristalina, los cristales de la segunda capa cristalina tienden a crecer
55 epitaxialmente sobre los cristales de la primera capa cristalina, es decir, no se nuclean, sino que la estructura cristalina de los cristales de la primera capa se prolongan formando grandes estructuras cristalinas individuales, elongadas, que se extienden sustancialmente hacia fuera a través de todo el grosor del revestimiento, siendo la parte inferior de la estructura cristalina de óxido de estaño dopado con antimonio y la parte superior de la estructura cristalina de óxido de estaño dopado con flúor. Este crecimiento cristalino epitaxial da como resultado un

revestimiento con una rugosidad superficial muy elevada y, por consiguiente, con una elevada opalescencia inaceptable, por ej., superior a aproximadamente el 2%. La elevada rugosidad superficial se ha confirmado mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM) y se cree que es el principal factor que contribuye a la opalescencia global del revestimiento de dichos revestimiento cristalino porque la opalescencia se reduce cuando se pulen las superficies.

Basándose en esta nueva observación, la presente invención proporciona un revestimiento y un procedimiento de revestimiento que permite la formación de revestimientos de baja emisividad y/o control solar, por ejemplo, revestimientos cristalinos de óxido metálico compuestos o multicapa sobre un sustrato que conservan las ventajas de la estructura cristalina descritas anteriormente pero que evitan o reducen el crecimiento epitaxial del cristal frecuente en los procesos de revestimiento previos y, por consiguiente, reducen la opalescencia del revestimiento resultante.

Un artículo 10 revestido que incorpora características de la invención se muestra en la Fig. 1. El artículo 10 incluye un sustrato 12 con un apilamiento de revestimiento o "revestimiento" 14 depositado sobre al menos una parte del sustrato 12, habitualmente sobre toda la superficie del sustrato 12. El revestimiento 14 tiene una superficie interna o primera superficie 13 y una superficie externa o segunda superficie 15. Como se usa en la presente invención, las expresiones "depositada sobre" o "proporcionada sobre" significa depositada o proporcionada por encima, es decir, a una distancia mayor desde el sustrato, pero no necesariamente en contacto con la superficie. Por ejemplo, una primera región o capa de revestimiento "depositada sobre" una segunda región de revestimiento o capa no evita la presencia de una o más regiones o capas de revestimiento entre la primera y la segunda capas de revestimiento.

El revestimiento 14 incluye una primera región o capa 16 y una segunda región o capa 20 con una región o capa 18 de "interrupción" del crecimiento cristalino de la invención situada entre la primera y la segunda capas 16 y 20. Una capa 22 protectora externa se puede depositar sobre la segunda capa 20. El término "capa" se utiliza en la presente invención para referirse a una región de revestimiento de una composición de revestimiento seleccionada. Por ejemplo, una capa de óxido de estaño dopado con flúor es una región del revestimiento fundamentalmente hecha de óxido de estaño dopado con flúor. Sin embargo, se entiende que puede no existir una interfaz diferente entre "capas" adyacentes y las "capas" pueden ser simplemente regiones diferentes del mismo material de revestimiento.

El sustrato 12 es preferiblemente un material transparente, semitransparente o translúcido, por ej., tal como plástico, cerámica o, más preferiblemente, vidrio. Por ejemplo, el vidrio puede ser vidrio flotado transparente o puede ser vidrio flotado transparente tintado o coloreado. El vidrio puede estar hecho de cualquier composición que tenga cualquier propiedad óptica, por ej., cualquier valor de transmisión visible, transmisión ultravioleta, transmisión infrarroja y/o transmisión de la energía solar total. Tipos de vidrio que se pueden usar en la práctica de la invención, pero sin limitarse a estos, se divulgan en las patentes US-4.746.347; US-4.792.536; US-5.240.886; US-5.385.872 y US-5.393.593. El sustrato 12 puede tener cualquier grosor, pero preferiblemente tiene un grosor de aproximadamente 2 mm a aproximadamente 13 mm, preferiblemente aproximadamente 2,2 mm a aproximadamente 6 mm.

El revestimiento 14 es preferiblemente un revestimiento multicomponente, es decir, contiene una pluralidad de capas o regiones de diferente composición, depositadas sobre al menos una parte de la superficie del sustrato de cualquier forma adecuada, tal como, pero sin limitarse a pulverización catódica con magnetron (MSVD), deposición química de vapor (CVD), spray pirólisis, sol-gel, etc. En la práctica actualmente preferida de la invención, el revestimiento 14 se aplica por CVD.

Los procedimientos de CVD son bien conocidos por un experto en la técnica de deposición de película fina y, por consiguiente, no se discutirán más detalladamente. En un procedimiento de revestimiento pirolítico típico, tal como un procedimiento de revestimiento CVD, los materiales precursores gaseosos o en vapor, o una mezcla de dichos materiales precursores, se dirigen hacia la superficie de un sustrato caliente. Los materiales precursores se pirolizan y se nuclean sobre la superficie del sustrato formando un material de revestimiento sólido, generalmente un material óxido, cuya composición se determina por el tipo y/o la cantidad de materiales precursores utilizados y la composición del gas portador.

En la práctica de la invención, la primera capa 16 es de óxido de estaño dopado con antimonio, estando el antimonio presente en los materiales precursores en una cantidad de menos de aproximadamente 10 por ciento en peso basado en peso total de los materiales precursores, más preferiblemente menos de aproximadamente 7,5 por ciento en peso. La primera capa 16 tiene un grosor de 1.000 Å a 2.300 Å, preferiblemente aproximadamente 1.700 Å a aproximadamente 2.300 y más preferiblemente aproximadamente 2.000 Å. La relación atómica estaño-antimonio (Sn/Sb) en la primera capa 16 depositada es de 8 a 12, preferiblemente aproximadamente de 10 a aproximadamente 11, medida por fluorescencia de rayos X. La primera capa 16 se aplica de tal manera, que la estructura de la primera capa 16 sea cristalina o sustancialmente cristalina, es decir, más de aproximadamente 75% cristalina. La primera capa 16 de óxido de estaño dopado con antimonio promueve la absorción de la energía visible y solar del infrarrojo cercano.

La primera capa 16 podría ser una capa con gradiente con, por ejemplo, una mezcla de óxido de estaño dopado con flúor y óxido de estaño dopado con antimonio con una composición cambiante de forma continua a medida que

aumenta la distancia desde el sustrato 12. Por ejemplo, cerca de la superficie del sustrato, la primera capa 16 podría ser fundamentalmente óxido de estaño dopado con antimonio, mientras que la superficie o región externa de la primera capa 16 podría ser predominantemente óxido de estaño dopado con flúor con una relación de cambio de forma continuada de antimonio a flúor entre ellas. Un procedimiento adecuado para conseguir una capa con este gradiente se divulga en la patente US-5.356.718.

Aún más, la primera capa 16 puede incluir dos o más estratos o regiones de óxido metálico de óxido de estaño, teniendo los estratos una concentración dopante diferente. Un procedimiento adecuado de formación de dichos estratos se divulga también en la patente US-5.356.718.

La segunda capa 20 es preferiblemente una capa de óxido metálico, preferiblemente una capa de óxido metálico dopado y puede ser similar a la primera capa 16 descrita más arriba. Aunque no se considera limitante, en la práctica actualmente preferida de la invención, la segunda capa 20 es una capa de óxido de estaño dopado con flúor, estando el flúor presente en los materiales precursores en una cantidad de menos de aproximadamente 20 por ciento en peso basado en el peso total de los materiales precursores, preferiblemente menos de aproximadamente 15 por ciento en peso y más preferiblemente menos de aproximadamente 13 por ciento en peso. Aunque no se ha medido específicamente, se estima que el flúor está presente en la segunda capa 20 depositada en una cantidad de menos de aproximadamente 5 por ciento atómico. Se cree que si el flúor está presente en una cantidad superior a aproximadamente el 5 por ciento atómico, puede afectar a la conductividad del revestimiento, el cual puede cambiar la emisividad del revestimiento. La segunda capa 20 también es cristalina o sustancialmente cristalina. En una realización actualmente preferida, la segunda capa 20 tiene preferiblemente un grosor de aproximadamente 2.000 Å a aproximadamente 5.000 Å, más preferiblemente aproximadamente 3.000 Å a aproximadamente 3.600 Å. La segunda capa 20 de óxido de estaño dopado con flúor promueve una baja emisividad.

De acuerdo con la invención, la capa de interrupción 18 está situada entre la primera y segunda capas cristalinas 16 y 20. La capa de interrupción 18 es una región o una capa que evita, inhibe o reduce el crecimiento cristalino epitaxial de la segunda capa 20 sustancialmente cristalina sobre la primera capa 16 sustancialmente cristalina, por ejemplo, alterando o interrumpiendo la estructura cristalina del revestimiento. Aunque no se considera limitante, en la práctica actualmente preferida de la invención, la capa de interrupción 18 es preferiblemente una capa amorfa. Por lo tanto, cuando la segunda capa 20 se forma, los materiales precursores de la segunda capa se nuclean sobre la capa de interrupción 18 y no crecen epitaxialmente sobre la primera capa 16 cristalina. Esto reduce o evita que los cristales de la segunda capa 20 continúen la estructura cristalina de los cristales de la primera capa para inhibir la formación de una pluralidad de cristales individuales, sustancialmente continuos, en forma de sierra que se extienden sustancialmente a través del revestimiento, lo que reduce, la rugosidad de la superficie, lo que a su vez reduce la opalescencia del revestimiento 14.

Aunque en la práctica actualmente preferida de la invención, la capa de interrupción 18 es preferiblemente amorfa, la capa de interrupción 18 también puede ser una capa no amorfa que promueve la formación de cristales más pequeños en la segunda capa 20 que se formarían en ausencia de la capa de interrupción 18. Por ejemplo, la capa de interrupción 18 puede ser una capa cristalina, policristalina o sustancialmente cristalina con diferentes parámetros de red a los de la primera capa 16 para proporcionar una discordancia de red para alterar o interrumpir el crecimiento cristalino del revestimiento. La capa de interrupción 18 debería ser lo suficientemente gruesa como para evitar, inhibir o reducir el crecimiento cristalino epitaxial de los cristales de la segunda capa sobre los cristales de la primera capa, pero no debería ser lo suficientemente gruesa como para afectar negativamente a las características mecánicas u ópticas del revestimiento 14. En la práctica actualmente preferida de la invención, la capa de interrupción 18 tiene un grosor de menos de aproximadamente 1.000 Å, más preferiblemente de aproximadamente 100 Å a aproximadamente 600 Å.

La capa de interrupción 18 y/o la primera capa 16 y/o la segunda capa 20 pueden ser homogéneas, no homogéneas o tener gradiente de cambio de composición. Una capa es "homogénea" cuando la superficie o porción superior, la superficie o porción inferior y las porciones de la capa entre las superficies superior e inferior tienen sustancialmente la misma composición química en dirección desde la superficie inferior hasta la superficie superior y viceversa. Una capa tiene "gradiente" cuando la capa tiene una fracción sustancialmente en aumento de uno o más componentes y una fracción de uno o más de otros componentes sustancialmente en disminución en dirección desde la superficie superior hasta la superficie inferior o viceversa. Una capa es "no homogénea" cuando la capa no es homogénea ni en gradiente

En una práctica actualmente preferida de la invención, la capa de interrupción 18 es una capa de óxido metálico que contiene fósforo, por ej., una capa de óxido de estaño, estando el fósforo presente en la mezcla del material precursor de deposición en una cantidad de menos de aproximadamente 20 por ciento en peso, preferiblemente menos de aproximadamente 10 por ciento en peso y más preferiblemente aproximadamente 3 por ciento en peso basado en el peso total de la mezcla del material precursor. Se cree que los materiales precursores fósforo y óxido de estaño forman un óxido mixto o solución sólida cuando se deposita sobre la primera capa 16, es decir, el fósforo y el óxido de estaño están juntos en forma sólida sin perder su identidad química. Aunque no se ha medido específicamente, se estima que la relación atómica fósforo-estaño (P/Sn) en una realización actualmente preferida de una capa de interrupción 18 depositada es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,10, más preferiblemente de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,08 y más preferiblemente aún de

aproximadamente 0,04 a aproximadamente 0,06. En la práctica preferida de la invención, la capa de interrupción 18 preferiblemente no es una aleación porque es preferiblemente no cristalina.

En una realización alternativa, la capa de interrupción 18 puede ser un óxido mixto de estaño y sílice, por ej., una solución de estaño sólido y óxido de silicio. En una práctica actualmente preferida, el material precursor sílice incluye menos de aproximadamente 20 por ciento en peso de los materiales precursores sílice y estaño combinados basado en el peso total de los materiales precursores sílice y estaño combinados. En una realización actualmente preferida de la invención, la relación atómica sílice-estaño (Si/Sn) en la capa de interrupción 18 depositada se estima que es de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,050, más preferiblemente de aproximadamente 0,010 a aproximadamente 0,035 y más preferiblemente aún de aproximadamente 0,015 a aproximadamente 0,025. La capa de interrupción 18 también podría ser una mezcla de materiales que inhiben o alteran el crecimiento cristalino, tal como un óxido metálico con fósforo y sílice.

La capa protectora 22 es preferiblemente un material dieléctrico químicamente resistente que tiene propiedades ópticas deseables, características de deposición manejables y es compatible con el resto de materiales del apilamiento de revestimiento. Ejemplos de materiales protectores adecuados incluyen dióxido de titanio (patentes US-4.716.086 y US-4.786.563), dióxido de silicio (patente canadiense N° 2.156.571), óxido de aluminio y nitruro de silicio (patentes US-5.425.861; US-5.344.718; US-5.376.455; US-5.584.902; US-5.834.103 y US-5.532.180 y Publicación PCT N° WO 95/29883), oxinitruro de silicio u oxinitruro de silicio y aluminio (solicitud de patente US N° de serie 09/058.440) .

En la práctica actualmente preferida de la invención, el revestimiento 14 se aplica mediante CVD. Por ejemplo, un equipo de revestimiento por CVD convencional o "equipo de revestimiento" que tiene una pluralidad de ranuras de revestimiento espaciadas en una cinta de vidrio soportada en un conjunto de metal fundido contenido en una cámara que tiene una atmósfera no oxidante, por ej., del tipo divulgado en la patente US-4.853.257, el cual se incorpora en la presente invención por referencia. Las técnicas de revestimiento por CVD son bien conocidas por un experto en la deposición de partícula fina y, por consiguiente, no se discutirán detalladamente. Ejemplos de aparatos de revestimiento por CVD y procedimientos se describen, por ejemplo, pero no se consideran limitantes de la invención en las patentes US-3.652.246; US-4.351.861; US-4.719.126; US-4.853.257; US-5.356.718 y US-5.776.236.

A continuación se describe un procedimiento ilustrativo de la formación de un revestimiento de la invención, por ej., un revestimiento de óxido de estaño dopado con antimonio/capa de interrupción/óxido de estaño dopado con flúor. Para depositar una primera capa 16 de óxido de estaño dopado con antimonio, se mezcla un precursor óxido de estaño, tal como cloruro de monobutilestano (MBTC), con un precursor antimonio, tal como SbCl_3 o SbCl_5 y los precursores se aplican sobre el sustrato a través de una o varias ranuras del equipo de revestimiento a medida que el sustrato se mueve por debajo del aparato de revestimiento. En la práctica de la invención, el precursor antimonio, tal como SbCl_5 , está presente en una cantidad de menos de aproximadamente 20 por ciento en peso del peso total del MBTC combinado y el material SbCl_5 . El material de la primera capa se aplica para formar una primera capa 16 de preferiblemente aproximadamente 1.000 Å a aproximadamente 2.300 Å de grosor, más preferiblemente de aproximadamente 1.700 Å a aproximadamente 2.300 Å.

A continuación, el MBTC mezclado con un material de la capa de interrupción se deposita sobre el material de la primera capa a través de una o más de las ranuras del equipo de revestimiento en dirección descendente desde la primera ranura(s) del aparato de revestimiento. Preferiblemente, el material de interrupción es trietilfosfito (TEP) para proporcionar una capa de interrupción 18 de óxido de estaño que contiene fósforo. El TEP es preferiblemente menos de aproximadamente 20 por ciento en peso basado en el peso total del material MBTC y TEP combinado, más preferiblemente menos de aproximadamente 10 por ciento en peso y más preferiblemente aproximadamente 3 por ciento en peso. La capa de interrupción 18 que contiene fósforo resultante tiene un grosor preferiblemente menos de aproximadamente 600 Å. El fósforo puede afectar negativamente a las propiedades ópticas del revestimiento 14, tal como la iridiscencia. Por consiguiente, el grosor de la capa de interrupción 18 que contiene fósforo debería seleccionarse de tal modo que se evite el crecimiento epitaxial de una segunda capa de óxido metálico subsiguiente, pero sin ser tan grueso que afecte negativamente a las propiedades ópticas del revestimiento 14.

En otra alternativa, el material de interrupción puede ser ortosilicato de tetraetilo (TEOS) para proporcionar una capa de interrupción 18 que contiene sílice y óxido de estaño. En esta realización alternativa, el TEOS es preferiblemente menos de aproximadamente 20 por ciento en peso basado en un peso total de los materiales precursores MBTC y TEOS combinados.

El resto de las capacidades de deposición del equipo de revestimiento se pueden usar para aplicar una mezcla de MBTC y un precursor flúor, tal como ácido trifluoroacético (TFA), sobre el sustrato para formar la segunda capa 20 de óxido de estaño dopado con flúor sobre la capa de interrupción 18. El TFA comprende preferiblemente menos de aproximadamente 20 por ciento en peso del material MBTC y TFA, más preferiblemente menos de aproximadamente 15 por ciento en peso.

La capa de interrupción 18 de la presente invención no se limita para usar con el revestimiento 14 descrito anteriormente, sino que el concepto de la "capa de interrupción" inventiva se puede aplicar a otro apilamiento de revestimiento que proporcione unas propiedades de control solar deseables, que hasta el momento se han visto

limitadas en su uso comercial debido a una opalescencia elevada inaceptable.

Por ejemplo, como se ha discutido anteriormente, el material de óxido de estaño dopado con flúor se ha usado para formar revestimientos de baja emisividad. Sin embargo, con un grosor superior a aproximadamente 2.000 Å, un revestimiento de óxido de estaño dopado con flúor cristalino presenta una opalescencia no deseable desde el punto de vista comercial, por ej., mayor de aproximadamente 2%. Como se muestra en la Fig. 2., la presente invención se puede usar para aliviar este problema interponiendo una o más capas de interrupción 18 de la presente invención en un revestimiento de óxido de estaño dopado con flúor convencional para interrumpir el revestimiento de óxido de estaño dopado con flúor en una pluralidad de estratos, regiones o capas 30 de óxido de estaño dopado con flúor, separadas por capas de interrupción 18. Cada capa 30 de óxido de estaño dopado con flúor cristalina es preferiblemente menos de aproximadamente 4.000 Å de grosor, más preferiblemente menos de aproximadamente 3.000 Å de grosor, aún más preferiblemente menos de aproximadamente 2.000 Å de grosor y más preferiblemente aún menos de aproximadamente 1.000 Å de grosor. Por lo tanto, las capas de interrupción 18 impiden la formación de cristales grandes de óxido de estaño dopado con flúor, es decir, de más de aproximadamente 2.000 Å de grosor y, por consiguiente, reducen la opalescencia del revestimiento resultante. Los revestimientos multicapa de otros materiales de revestimiento conocidos, tales como, pero sin limitarse a, uno o más óxidos metálicos cristalinos no dopados, pueden formarse de manera similar para reducir la formación de opalescencia en el revestimiento global incorporando una o más capas de interrupción 18 en el apilamiento de revestimiento para interrumpir el revestimiento en una pluralidad de regiones de revestimiento cristalinas, teniendo cada región de revestimiento un grosor de menos de aproximadamente 4.000 Å de grosor, más preferiblemente menos de aproximadamente 3.000 Å de grosor, aún más preferiblemente menos de aproximadamente 2.000 Å de grosor y más preferiblemente aún menos de aproximadamente 1.000 Å de grosor.

En las realizaciones preferidas descritas anteriormente, la capa de interrupción 18 de la invención está situada entre capas cristalinas seleccionadas del apilamiento de revestimiento. Sin embargo, la capa de interrupción 18 también podría usarse como "revestimiento superior", es decir, una capa depositada en la parte superior de la capa cristalina más externa del apilamiento de revestimiento funcional para alisar la superficie externa rugosa de la capa cristalina subyacente, de forma similar a la descrita en la patente US-5.744.215. Por ejemplo, sobre el sustrato podría depositarse una o más capas de revestimiento cristalinas, con la interposición de una o más de las capas de interrupción 18 como se ha descrito más arriba, para formar un apilamiento de revestimiento funcional. Una vez depositadas las capas cristalinas, podría depositarse una capa de interrupción de la invención más sobre la superficie externa de la capa cristalina más externa para alisar la superficie cristalina externa, es decir, para llenar y/o alisar cualquier depresión o valle existente en la superficie cristalina rugosa externa para reducir la opalescencia. Esta capa de interrupción de "revestimiento superior" podría estar opcionalmente cubierta por una capa protectora 22 permanente. Cuando se usa como revestimiento superior, se cree que la capa de interrupción 18 podría tener un grosor mayor que cuando se usa como capa intermedia.

Como se ha descrito anteriormente, además del problema de la opalescencia, muchos revestimientos de control solar también pueden presentar iridiscencia no deseable desde el punto de vista comercial. La presente invención también proporciona revestimientos, en particular, revestimientos de baja emisividad, con propiedades de iridiscencia mejoradas.

Por ejemplo, la Fig. 3 muestra un revestimiento 40 de baja emisividad de la presente invención que tiene iridiscencia reducida. El revestimiento 40 incluye una capa 42 de supresión del color depositada sobre el sustrato 12 con una primera región o capa 44 funcional, una capa de óxido metálico dopado, depositada sobre la capa 42 de supresión del color. La capa 42 de supresión del color es preferiblemente una capa de gradiente que ejerce de transición de un óxido metálico o nitruro a otro. Ejemplos de capas 42 de supresión de color adecuadas se divulgan, por ejemplo, en las patentes US-4.187.336; US-4.419.386; US-4.206.252; US-5.356.718 o US-5.811.191. Por ejemplo, la capa 42 de supresión del color puede ser una capa de gradiente que incluye una mezcla de óxido de silicio y un óxido metálico, tal como óxido de estaño con una composición que cambia continuamente a medida que aumenta la distancia desde el sustrato 12. Por ejemplo, la superficie cercana o adyacente al sustrato 12, la capa 42 de supresión del color puede ser fundamentalmente óxido de silicio, mientras que la superficie o región externa de la capa 42 de supresión del color puede ser fundamentalmente óxido de estaño. La capa 42 de supresión del color tiene un grupo de aproximadamente 50 Å a aproximadamente 3.000 Å, preferiblemente aproximadamente 1.000 Å. La capa 42 de supresión del color es preferiblemente amorfa y se puede depositar por cualquier técnica de deposición conocida. Por ejemplo, para los sistemas de vidrio flotado, se prefieren las técnicas convencionales de deposición química de vapor (CVD). Sin embargo, la capa 42 de supresión del color puede depositarse también mediante otras técnicas bien conocidas, tales como pirólisis de spray o pulverización catódica con magnetrón (MSVD). Además, aunque se prefiere una capa 42 de supresión del color con gradiente, la capa 42 de supresión del color también puede ser una capa con un único componente o una capa multicomponente, como se conoce en la técnica.

La primera capa 44 está constituida por un óxido de estaño dopado con antimonio conductora, transparente, estando el antimonio presente en una cantidad de aproximadamente 10 por ciento en peso a aproximadamente 30 por ciento en peso, preferiblemente aproximadamente 15 por ciento en peso a aproximadamente 20 por ciento en peso, basado en el peso total de la primera capa 44 o de los materiales precursores. La primera capa 44 tiene un grosor de 1.000 Å a 2.300 Å. Sin embargo, si el grosor de la primera capa 44 es superior a aproximadamente 1.500 Å a aproximadamente 2.000 Å, se pueden usar una o más capas de interrupción 18 de la invención para dividir la

primera capa 44 en una pluralidad de regiones o subcapas, como se ha descrito anteriormente para reducir la opalescencia, teniendo cada subcapa menos de aproximadamente 2.000 Å de grosor, preferiblemente menos de aproximadamente 1.500 Å y más preferiblemente menos de aproximadamente 1.000 Å y estando separada de una subcapa adyacente por una capa de interrupción 18.

- 5 Una segunda capa 46 se deposita sobre la primera capa 44. Como se muestra mediante la línea de puntos de la Fig. 3, una capa de interrupción 18 de la invención está situada entre la primera y segunda capas 44 y 46. La segunda capa 46 es preferiblemente un material óxido metálico dopado, tal como óxido de estaño dopado con flúor y/o indio o, alternativamente, óxido de indio dopado con estaño. En una práctica actualmente preferida, la segunda capa 46 es óxido de estaño dopado con flúor, estando el flúor presente en una cantidad de aproximadamente 10 por ciento en peso a aproximadamente 30 por ciento en peso basado en el peso total de la segunda capa 46 o de los materiales precursores. La segunda capa 46 tiene un grosor de aproximadamente 0 Å hasta aproximadamente 3.000 Å, siendo el grosor de la segunda capa 46 preferiblemente inversamente proporcional al grosor de la primera capa 44, es decir, cuando la primera capa 44 de óxido de estaño dopado con antimonio está en o cerca de su límite superior preferido (3.000 Å), la segunda capa 46 de óxido de estaño dopado con flúor está en o cerca de su límite inferior preferido (aproximadamente 0 Å), es decir, la segunda capa 46 puede no estar presente (0 Å) o, si está presente, es muy delgada (> 0 Å). Al contrario, cuando la primera capa 44 de óxido de estaño dopado con antimonio está en o cerca de su límite inferior preferido (700 Å), la segunda capa de óxido de estaño dopado con flúor está preferiblemente en o cerca de su límite superior preferido (3.000 Å). Sin embargo, como se ha discutido más arriba, cuando el grosor deseado de la segunda capa 46 es superior a aproximadamente de 1.500 Å a aproximadamente 2.000 Å, se puede usar una o más capas de interrupción 18 de la invención para dividir la segunda capa 46 en una pluralidad de subcapas para reducir la opalescencia del revestimiento, teniendo cada subcapa un grosor de menos de aproximadamente 1.500 Å a aproximadamente 2.000 Å.

- Por lo tanto, como podrá apreciar un experto en la materia, la presente invención proporciona un sustrato de vidrio revestido de baja emisividad que tiene, por ej., una emisividad de menos de aproximadamente 0,2, que también tiene un coeficiente de sombra bajo, por ej., menos de aproximadamente 0,5, preferiblemente aproximadamente 0,44 y una opalescencia baja, por ej., menos de aproximadamente 1,5%, utilizando una o más capas de interrupción 18 de la invención.

- La presente invención también proporciona un revestimiento de baja emisividad con control solar con iridiscencia reducida utilizando una capa 42 de supresión del color con una o más capas de óxido metálico dopado. Los problemas tanto de opalescencia como de iridiscencia pueden abordarse simultáneamente proporcionando un revestimiento con una o más capas de interrupción y una capa de supresión del calor.

Ejemplo I

Este ejemplo ilustra el uso de una capa de interrupción de la invención que contiene fósforo.

- Se usaron cinco componentes precursores básicos en este ejemplo, cada uno de los cuales es comercializado por ELF Atochem, N.A. Los cinco componentes eran monoclورو de butilestano (MBTC; designación comercial ICD-1087), ortosilicato de tetraetilo (TEOS), trietilfosfito (TEP), ácido trifluoroacético (TFA) y un 20% en peso de mezcla de tricloruro de antimonio en MBTC (ATC; código de proveedor ICD-1133).

- En este ejemplo, el ATC se diluyó con MBTC para proporcionar una concentración del 7% en peso de tricloruro de antimonio en MBTC. Esta mezcla se introdujo en un evaporador de columna empaquetada convencional y calentado hasta 350°F (176°C) para vaporizar la mezcla. Se usó nitrógeno como gas portador y se alimentó a contracorriente a través del evaporador para formar una mezcla gaseosa de nitrógeno, MBTC y tricloruro de antimonio. Esta mezcla gaseosa se diluyó a continuación con aire hasta 0,8 a 1,0 por ciento en mol de las especies reactantes. Esta mezcla gaseosa se introdujo en una estación de revestimiento del tipo divulgado en la patente US-4.853.257. La mezcla precursora se dirigió a través de la estación de revestimiento y sobre una pieza de vidrio flotado transparente de 3,3 mm que tiene una temperatura de aproximadamente 1.200°F (648°C) a aproximadamente 1.220°F (660°C) y con un movimiento a una velocidad de 400 in/min (10 m/min) hasta 720 in./min (18 m/min) por debajo de la estación de revestimiento. A medida que la mezcla del precursor entraba en contacto con el vidrio, la energía térmica del vidrio pirolizaba los componentes precursores para formar una región o capa de revestimiento cristalina de óxido de estaño dopado con antimonio sobre el vidrio. Los productos gaseosos de la reacción y cualquier vapor químico no utilizado se canalizó hasta un equipo de oxidación térmica convencional seguido de un sistema colector de bolsas.

- En la siguiente estación de revestimiento, el MBTC y el TEP se evaporaron por separado como se ha descrito más arriba en presencia de gas portador nitrógeno y los dos materiales precursores gaseosos se combinaron para dar una mezcla al 3% en peso de TEP y MBTC. Esta mezcla se diluyó con aire hasta 0,8 a 1,0 por ciento en mol de vapor reactante y se dirigió a través de una segunda estación de revestimiento del mismo tipo que el descrito anteriormente sobre el sustrato de vidrio previamente revestido. A medida que la mezcla entraba en contacto con la superficie recubierta, el TEP y el MBTC se pirolizaban formando una capa o región amorfa de óxido de estaño mezclado con fósforo sobre la parte superior de la primera región de revestimiento.

En la siguiente estación, el TFA se mezcló en forma de líquido con una corriente de alimentación de MBTC líquido para obtener una mezcla de 12 por ciento en peso de TFA en MBTC. Esta mezcla se evaporó como se ha descrito más arriba en presencia de gas portador nitrógeno y se diluyó con aire hasta 0,8 a 1,0 por ciento en mol de vapor reactante. Este vapor se dirigió directamente sobre el sustrato previamente revestido en la tercera estación de revestimiento para formar una región o capa de revestimiento de óxido de estaño dopado con flúor sobre la capa de interrupción.

El producto final era un apilamiento de tres capas sobre vidrio flotado transparente de 3,3 mm. Se estimó que el apilamiento tenía una primera capa de óxido de estaño dopado con antimonio de aproximadamente 1.750 Å, una capa de interrupción de óxido de estaño que contiene fósforo de aproximadamente 450 Å a aproximadamente 650 Å y una segunda capa de óxido de estaño dopado con flúor de aproximadamente 3.400 Å. El sustrato revestido tenía un coeficiente de sombra de 0,44 para un solo panel, una transmitancia de la luz visible del 48%, una emisividad de 0,18 y un porcentaje de opalescencia de 0,8 por ciento. El color reflejado era un verde pálido a azul verdoso y el color transmitido era de neutro a gris a azul grisáceo. Se espera que sin la capa de interrupción 18, el sustrato revestido tenga una opalescencia superior a aproximadamente 3 por ciento.

Ejemplo II

Este ejemplo ilustra el uso de una capa de interrupción que contiene silicio de la invención.

Se preparó otro sustrato revestido de forma similar a la expuesta anteriormente en el Ejemplo 1, pero en la segunda estación de revestimiento, se aplicó una mezcla de TEOS y MBTC para formar una capa de interrupción de óxido de estaño y silicio. El TEOS y el MBTC se mezclaron para dar una mezcla 1,2 a 1,4 por ciento en peso (de 0,5 a 0,8 por ciento en mol) de TEOS en MBTC, la cual se diluyó con aire hasta 0,8 a 1,0 por ciento en mol de vapor reactante.

Se estimó que el vidrio flotado transparente revestido de 3,3 mm tenía una primera capa de óxido de estaño dopado con antimonio de 1.750 Å, una capa de interrupción de óxido de estaño y sílice de aproximadamente 450 Å a 650 Å y una capa de óxido de estaño dopado con flúor de 3.400 Å.

Este sustrato revestido tenía un coeficiente de sombra de 0,44 para un solo panel, una transmitancia de la luz visible del 48%, una emisividad de 0,18 y un porcentaje de opalescencia de 1,5 por ciento.

Los Ejemplos III a VI no pretenden ilustrar la invención como se reivindica.

Ejemplo III (no reivindicado en la invención)

Si nos fijamos en el problema de la iridiscencia, la Fig. 4 muestra la absorción solar de varios revestimientos de óxido de estaño dopado con antimonio depositados sobre vidrio flotado transparente por CVD. Los parámetros del proceso CVD que produjo estos revestimientos se presentan en la Tabla 1. Evidentemente, se pueden usar otros procedimientos de deposición conocidos, tales como técnicas de revestimiento pirolítico y técnicas de pulverización catódica con magnetron, como MSVD.

Tabla 1

Nº de muestra	Temp. ° C del vidrio	MBTC conc. mol	Agua conc. mol	Flujo gas SLM ¹	% Índice evacuación del gas	Vidrio, grosor, mm	Velocidad de línea, metros/min
1	537,78	0,5	0,5	55	115	4	1,27
2	648,89	0,5	0,5	55	115	4	1,27
4	648,89	0,5	0	55	115	4	1,27
6	648,89	0,1	0,5	55	115	4	1,27
8	648,89	0,1	0	55	115	4	1,27
9	537,78	0,5	1	55	115	4	1,27
10	537,78	1	0,5	55	115	4	1,27
11	537,78	1	1	55	115	4	1,27

¹ Litros/min estándar

El revestimiento por pulverización se hizo utilizando una mezcla de 5 por ciento en peso de un precursor antimonio, tal como tricloruro de antimonio, con un precursor óxido metálico, tal como tricloruro de monobutilestano (MBTC) y

se pulverizó a mano sobre un sustrato de vidrio transparente hasta aproximadamente 1.150 grados F (621°C). El precursor antimonio se introdujo a un 20% en peso constante respecto al MBTC. El equipo de revestimiento tenía una hendidura de entrada central con hendiduras de salida en dirección ascendente y dirección descendente. La anchura de la zona de revestimiento era cuatro pulgadas y la longitud del contacto entre orificios de salida era cinco pulgadas. Se utilizó aire como gas portador. El precursor óxido metálico se degrada sobre la superficie del sustrato de vidrio para formar óxido de estaño con el dopante antimonio suministrado por la degradación del precursor antimonio.

Como se muestra en la Fig. 4, los revestimientos 4 (S4) y 8 (S8) absorben más energía NIR que luz visible, haciendo que estos revestimientos sean buenos para el control solar cuando se necesita una elevada transmisión de la luz visible. Los revestimientos 2 (S2) y 6 (S6) tienen una absorción máxima de aproximadamente 550 nm. Estos revestimientos son muy adecuados para amortiguar el color verde de un vidrio convencional, tal como vidrio Sole® u vidrio Solargreen® comercializado por PPG Industries, Inc. of Pittsburgh, Pennsylvania. El revestimiento 10 (S10) absorbe más luz visible que la luz NIR, el revestimiento 1 (S1) absorbe una cantidad relativamente constante de todo el espectro solar y los revestimientos 9 (S9) y 11 (S11) absorben apreciablemente la luz UV.

Un problema significativo para los revestimientos que se han de vidriar en los estados templados y temperados es la solidez del color, es decir o que el color no cambie cuando se caliente el vidrio revestido. El aspecto y eficacia debe ser igual antes que después del tratamiento térmico. Los revestimientos de óxido de estaño dopado con antimonio de la invención pueden cambiar o no al calentarlos, dependiendo de los parámetros de deposición. En la Tabla 2 se presentan las propiedades de varias muestras y cómo cambian determinadas propiedades con el calentamiento térmico. Las unidades de grosor son en Å. Las muestras se expusieron a 1.200 grados F (649°C) durante aproximadamente cuatro minutos y después se enfriaron hasta temperatura ambiente.

Tabla 2

		Movilidad Hall	Conc. portador Hall	Resist. superf. Hall	Absorción ponderada no				
Promedio de la película		MMR	MMR	MMR	UV-VIS	IR			
		H-50	H-50	H-50	300-700 nm	cercano			
		(cm ² /Vs)	(*E20 portador/cm ³)	(ohm/sq.)		700-2.500 nm			
Muestra	Grosor	AVG	AVG	AVG					
1	665	7,52	2,35	3. E+05	0,159	0,191			
2	795	0,72	1,49	7. E+03	0,307	0,298			
4	310	0,54	4,57	9. E+03	0,173	0,256			
8	153	0,54	4,95	2. E+04	0,142	0,211			
10	675	6,70	6,03	6. E+06	0,203	0,214			
11	879	4,90	9,48	3. E+05	0,254	0,224			
1H		1,02	1,07	3. E+05					
2H		0,47	2,23	8. E+03					
4H		0,42	4,89	1. E+04					
8H		0,35	4,94	2. E+04					
10H		0,04	3,41	2. E+05					
11H		8,35	1,92	2. E+05					
Muestra 7		Tx	Ty	R1Y	R1x	R1y	R2Y	R2x	R2y
1	66,7	0,312	0,319	21,0	0,299	0,307	17,6	0,294	0,303
2	50,2	0,295	0,298	21,8	0,333	0,337	16,3	0,324	0,327
4	76,5	0,306	0,316	12,2	0,294	0,297	9,2	0,280	0,284
8	85,0	0,307	0,317	9,2	0,301	0,308	8,0	0,295	0,302
10	76,0	0,313	0,321	16,0	0,294	0,302	13,4	0,295	0,305
11	67,9	0,309	0,310	21,3	0,318	0,330	17,6	0,318	0,333
1H	70,1	0,312	0,320	19,2	0,298	0,306	16,6	0,293	0,303
2H	52,5	0,296	0,301	21,5	0,326	0,330	16,0	0,315	0,318
4H	76,7	0,306	0,316	12,2	0,294	0,297	9,2	0,280	0,284
8H	85,1	0,307	0,317	9,2	0,301	0,308	8,0	0,295	0,302
10H	72,1	0,312	0,320	18,3	0,295	0,304	16,1	0,291	0,302
11H	69,3	0,309	0,317	20,5	0,313	0,325	18,1	0,309	0,326

ES 2 388 502 T3

Muestra	DE Delta T	DE Delta R1	DE Delta R2	Macadam T	Macadam R1	Macadam R2
1	2,38	-1,78	-0,96	3,21	4,98	3,32
2	2,25	-0,32	-0,3	3,79	5,16	6,56
4	0,14	-0,02	0,01	0,26	0,1	0,19
8	0,12	-0,07	-0,02	0,18	0,31	0,15
10	-3,9	2,32	2,68	4,74	7,38	9,96
11	1,34	-0,81	0,49	1,9	4,48	6,94

¹ Exponente (E) multiplicado por 10^{20} portador electrónico / cm^3

R1 es la reflectancia del lado revestido mientras que R2 es la reflectancia del lado no revestido del vidrio y T es la transmisión lumínica. Asimismo, DE es el cambio de color.

Las constantes ópticas de la muestra 8 antes del tratamiento térmico se muestran en la Tabla 3 siguiente. Estas constantes ópticas también son aquellas usadas en el resto de los siguientes ejemplos mostrados a continuación.

Tabla 3

Longitud de onda	Índice refrac. real	Índice refrac. imaginario
350,0	1,89450	0,09050
360,0	1,88140	0,07227
370,0	1,86920	0,05884
380,0	1,85800	0,04934
390,0	1,84750	0,04301
400,0	1,83770	0,03929
410,0	1,82850	0,03770
420,0	1,81990	0,03783
430,0	1,81180	0,03938
440,0	1,80420	0,04209
450,0	1,79700	0,04573
460,0	1,79020	0,05013
470,0	1,78370	0,05514
480,0	1,77760	0,06065
490,0	1,77170	0,06655
500,0	1,76610	0,07276
510,0	1,76070	0,07922
520,0	1,75550	0,08586
530,0	1,75060	0,09265
540,0	1,74580	0,09954
550,0	1,74120	0,10650
560,0	1,73670	0,11351
570,0	1,73240	0,12054
580,0	1,72820	0,12759
590,0	1,72420	0,13463
600,0	1,72020	0,14165
610,0	1,71630	0,14865
620,0	1,71250	0,15563
630,0	1,70880	0,16256
640,0	1,70520	0,16947
650,0	1,70160	0,17633

ES 2 388 502 T3

(continuación)

Longitud de onda	Índice refrac. real	Índice refrac. imaginario
660,0	1,69810	0,18315
670,0	1,69470	0,18993
680,0	1,69120	0,19667
690,0	1,68790	0,20337
700,0	1,68460	0,21003
710,0	1,68130	0,21665
720,0	1,67800	0,22323
730,0	1,67480	0,22979
740,0	1,67150	0,23631
750,0	1,66830	0,24280
760,0	1,66520	0,24926
770,0	1,66200	0,25570
780,0	1,65880	0,26212
790,0	1,65570	0,26852
800,0	1,65260	0,27491
810,0	1,64940	0,28128
820,0	1,64630	0,28764
830,0	1,64310	0,29399
840,0	1,64000	0,30033
850,0	1,63680	0,30668
860,0	1,63370	0,31302
870,0	1,63050	0,31936
880,0	1,62730	0,32571
890,0	1,62410	0,33206
900,0	1,62090	0,33842
910,0	1,61770	0,34480
920,0	1,61450	0,35118
930,0	1,61120	0,35759
940,0	1,60790	0,36401
950,0	1,60460	0,37045
960,0	1,60130	0,37691
970,0	1,59800	0,38339
980,0	1,59460	0,38990
990,0	1,59120	0,39644
1000,0	1,58780	0,40301
1010,0	1,58440	0,40961
1020,0	1,58090	0,41624
1030,0	1,57740	0,42290
1040,0	1,57390	0,42960
1050,0	1,57040	0,43634
1060,0	1,56680	0,44311
1070,0	1,56320	0,44993
1080,0	1,55950	0,45679
1090,0	1,55580	0,46369
1100,0	1,55210	0,47064
1110,0	1,54840	0,47763
1120,0	1,54460	0,48467
1130,0	1,54080	0,49175
1140,0	1,53700	0,49889
1150,0	1,53310	0,50608

(continuación)

Longitud de onda	Índice refrac. real	Índice refrac. imaginario
1160,0	1,52920	0,51332
1170,0	1,52520	0,52061
1180,0	1,52120	0,52796
1190,0	1,51720	0,53536
1200,0	1,51310	0,54282
1210,0	1,50900	0,55033
1220,0	1,50480	0,55791
1230,0	1,50070	0,56554
1240,0	1,49640	0,57324
1250,0	1,49220	0,58099
1260,0	1,48790	0,58881
1270,0	1,48350	0,59669
1280,0	1,47910	0,60463
1290,0	1,47470	0,61264
1300,0	1,47020	0,62072
1310,0	1,46570	0,62886
1320,0	1,46110	0,63707
1330,0	1,45650	0,64534
1340,0	1,45180	0,65369
1350,0	1,44710	0,66210
1360,0	1,44240	0,67058
1370,0	1,43760	0,67914
1380,0	1,43280	0,68777
1390,0	1,42790	0,69647
1400,0	1,42300	0,70524
1410,0	1,41800	0,71408
1420,0	1,41300	0,72300
1430,0	1,40790	0,73200
1440,0	1,40280	0,74107
1450,0	1,39760	0,75022
1460,0	1,39240	0,75944
1470,0	1,38720	0,76874
1480,0	1,38190	0,77812
1490,0	1,37650	0,78758
1500,0	1,37110	0,79712
1510,0	1,36560	0,80674
1520,0	1,36010	0,81643
1530,0	1,35460	0,82621
1540,0	1,34900	0,83607
1550,0	1,34330	0,84601
1560,0	1,33760	0,85604
1570,0	1,33190	0,86614
1580,0	1,32610	0,87633
1590,0	1,32020	0,88661
1600,0	1,31430	0,89697
1610,0	1,30830	0,90741
1620,0	1,30230	0,91794
1630,0	1,29630	0,92855
1640,0	1,29020	0,93926
1650,0	1,28400	0,95004

(continuación)

Longitud de onda	Índice refrac. real	Índice refrac. imaginario
1660,0	1,27780	0,96092
1670,0	1,27150	0,97188
1680,0	1,26520	0,98293
1690,0	1,25880	0,99407
1700,0	1,25230	1,00530
1710,0	1,24580	1,01660
1720,0	1,23930	1,02800
1730,0	1,23270	1,03950
1740,0	1,22600	1,05110
1750,0	1,21930	1,06280
1760,0	1,21260	1,07460
1770,0	1,20580	1,08640
1780,0	1,19890	1,09840
1790,0	1,19190	1,11040
1800,0	1,18500	1,12260
1810,0	1,17790	1,13480
1820,0	1,17080	1,14720
1830,0	1,16370	1,15960
1840,0	1,15650	1,17210
1850,0	1,14920	1,18470
1860,0	1,14190	1,19740
1870,0	1,13450	1,21020
1880,0	1,12700	1,22310
1890,0	1,11950	1,23610

- La aplicación de un revestimiento que absorbe selectivamente o preferiblemente la luz solar NIR, en contraste con la luz visible, sería útil para la fabricación de un buen apilamiento para el control solar. Una única capa de óxido de estaño dopado con antimonio, con las propiedades ópticas mencionadas anteriormente, es decir, con un grosor de 800 Å, se prevé que tenga aproximadamente un 69% de transmisión visible y aproximadamente un 58% de TSET. La capa de óxido de estaño dopado con antimonio de la invención tiene un grosor preferiblemente de aproximadamente 1.000 Å a aproximadamente 23.000 Å. El óxido de estaño dopado con antimonio absorbe la luz en todo el espectro solar. También tiene una absorción muy buena de la luz verde. Por lo tanto, al situar un revestimiento que contiene óxido de estaño dopado con antimonio sobre un sustrato verde, el color transmitido puede cambiar de verde a gris, creando un vidrio de control solar muy eficaz con estética neutra.

Los revestimientos teóricos descritos a continuación se modelaron utilizando un programa "TFCalc" comercial, como se describe más detalladamente a continuación.

Ejemplo predictivo IV

- Una capa de óxido de estaño dopado con antimonio se puede combinar con una capa de óxido metálico dopado adicionalmente, tal como una capa de óxido de estaño dopado con flúor, una capa de óxido de estaño dopado con indio o una mezcla de óxidos de estaño dopados con indio y flúor para lograr tanto una baja emisividad como una reducción de la transmisión. La capa de óxido de estaño dopado con flúor y/o indio tiene un índice de refracción más elevado que el de la capa de óxido de estaño dopado con antimonio. El óxido de estaño dopado con flúor es conductor eléctrico y tiene un índice de refracción elevado en las partes UV y visible del espectro y un índice de refracción bajo en el NIR. Para los fines de la discusión, la expresión "índice de refracción alto" generalmente indica un índice de refracción superior a aproximadamente 1,9 e "índice de refracción bajo" generalmente indica un índice de refracción inferior a aproximadamente 1,6. "Índice de refracción medio" se refiere a un índice de refracción entre aproximadamente 1,6-1,9. En la invención, el revestimiento de óxido de estaño dopado con flúor tiene un grosor de aproximadamente 0 Å a aproximadamente 3.000 Å, preferiblemente el grosor de la capa de óxido de estaño dopado con flúor está inversamente relacionado con el grosor de la capa de óxido de estaño dopado con antimonio. Cuando la capa de óxido de estaño dopado con antimonio está cerca de su límite preferido superior, es decir, aproximadamente 23.000 Å, la capa de óxido de estaño dopado con flúor está preferiblemente cerca de su límite preferido inferior, es decir, aproximadamente 0 Å. Al contrario cuando el óxido de estaño dopado con antimonio está cerca de su límite preferido inferior, es decir 100 Å, el óxido de estaño dopado con flúor está preferiblemente cerca de su límite preferido superior, es decir, 3.000 Å. La fig. 5 muestra la transmisión teórica de la luz de un

revestimiento con gradiente, de un revestimiento de óxido de estaño dopado con antimonio y de un revestimiento de óxido de estaño dopado con flúor. La transmisión total (TSET) es de aproximadamente 51% y la transmisión de la luz visible es de aproximadamente 69%. La TSET y la transmisión de la luz visible se pueden alterar con este diseño variando el grosor de la capa de óxido de estaño dopado con antimonio o cambiando la concentración de antimonio en el revestimiento. Como regla general, cuando el grosor de la capa de óxido de estaño dopado con antimonio aumenta o cuando la concentración de antimonio aumenta, la TSET y la transmisión de la luz visible disminuye.

Las normativas gubernamentales son las que están determinando la eficacia de las ventanas. Un nuevo objetivo de eficacia para el sur de los EEUU es para las ventanas que tienen un coeficiente de sombra de aproximadamente 0,45. Este se puede lograr con una TSET de aproximadamente 37%. El revestimiento descrito en la Fig. 5 también se puede modificar para lograr este objetivo aumentando el grosor de la capa de óxido de estaño dopado con flúor. La curva de transmisión de este revestimiento se muestra en la Fig. 6. Este revestimiento tiene una transmisión de la luz visible de aproximadamente 52% y una TSET de aproximadamente 37%. El revestimiento de óxido de estaño dopado con flúor como capa superior dotará a este revestimiento de una emisividad inferior a aproximadamente 0,35%. El grosor de la capa con gradiente es de 800 Å, el óxido de estaño dopado con antimonio es de 1.800 Å y el óxido de estaño dopado con flúor es de 1.800 Å en este ejemplo.

La TSET de este revestimiento, puede reducirse aún más mediante la aplicación de una capa con un índice de cuarto de onda elevado, tal como TiO_2 , sobre la parte superior del artículo de óxido de estaño dopado con antimonio y óxido de estaño dopado con flúor descrito anteriormente. La TSET disminuye hasta el 32,5%, pero la transmisión visible sólo disminuye hasta el 51%. La curva de transmisión de estos apilamientos, con o sin la capa de TiO_2 , se muestra en la Fig. 7.

Los revestimientos teóricos se modelaron utilizando el programa TFCalc comercial. La transmitancia del calor solar se calculó utilizando una masa de aire integrada de 1,5 como se define en ASTM E 891-87. La transmitancia visible se calculó con el parámetro de TFCalc utilizando iluminancia C. La capa de supresión del color se logró mediante una capa hecha de 20 láminas con pequeños cambios en el índice de refracción. El número de láminas se variaba para obtener un índice de refracción específico en la parte superior de la capa con índice con gradiente. Los índices de refracción de las láminas variaban desde 1,5 hasta 0,2 en incrementos de 0,05. Esta aproximación para la capa con índice con gradiente se hizo porque el programa no tiene la capacidad de modelar un revestimiento con un índice de refracción en cambio continuo. Este procedimiento de aproximación es bien conocido en la técnica del modelado de revestimientos. Las constantes ópticas de la capa con gradiente descritas a continuación son constantes en función de la longitud de onda del espectro solar. Este ejemplo es para un revestimiento diseñado para una longitud de onda de 1.230 nm. La capa con gradiente tiene un índice de refracción de 2,0 en la parte superior y las láminas tienen un grosor de 10 nm.

Cuando existen distintas capas de óxido metálico dopado, el índice de refracción es importante. La capa de óxido de estaño dopado con flúor se modeló con un índice de refracción de 1,42 a la longitud de onda del diseño. El medio incidente es el aire, con un índice de refracción de 1,0. La capa de óxido de estaño dopado con antimonio se modeló con un índice de refracción de 1,680 a la longitud de onda del diseño. El grosor físico de la capa de óxido de estaño dopado con flúor sería de 2.166 angstroms y el de la capa de óxido de estaño dopado con antimonio de 3.664 angstroms. Este revestimiento modelado reduce teóricamente la reflectancia sobre el intervalo de longitud de onda de 1.045 nm hasta 1.500 nm comparado con un sustrato no revestido. La transmisión visible es 40,01%, la transmisión del calor solar es 27,2 y la diferencia entre las dos es 12,80%. La diferencia en los índices de refracción entre las capas de óxido de estaño dopado con flúor y óxido de estaño dopado con estaño es de 0,174 a 500 nm, el centro del espectro visible y la diferencia entre los índices de refracción es 0,260 a 1.230 nm, la longitud de onda designada en el IR cercano. Este revestimiento tiene también un color reflejado neutro.

Ejemplo predictivo V

Se hizo un modelo similar al del Ejemplo predictivo IV para un revestimiento para una longitud de onda de 550 nm. La capa de supresión del color se modeló con un índice de refracción de 2,0 en la parte superior con láminas de 10 nm de grosor. La capa de óxido de estaño dopado con flúor tiene un índice de refracción a la longitud de onda del diseño de 2,0. La mediana incidente tenía un índice de refracción de 2,0. La capa de óxido de estaño dopado con antimonio tenía un índice de refracción de 1,826 a la longitud de onda diseñada. El grosor físico de la capa de óxido de estaño dopado con flúor es 702 Å y la capa de óxido de estaño dopado con flúor es 1.539 Å. Este revestimiento reduce la reflectancia en un intervalo de longitud de onda desde aproximadamente 300 nm hasta aproximadamente 1.160 nm comparado con el sustrato no revestido. Este artículo revestido está diseñado para un medio incidente de 2,9 pero podría usarse en un medio incidente con un índice de refracción diferente, tal como un índice de refracción en aire de 1,0. Para el aire, los valores relevantes calculados serían: transmisión visible 62,28, transmisión del calor solar, 49,54 con una diferencia entre las dos de 12,75%. La diferencia en los índices de refracción entre las capas de óxido de estaño dopado con flúor y de óxido de estaño dopado con antimonio es de 0,174 a 500 nm, la región central del espectro visible y la diferencia entre los índices de refracción es 0,260 a 1.230 nm, una longitud de onda en el IR cercano. El revestimiento tiene un color reflejado neutro.

Ejemplo predictivo VI

En la realización anteriormente descrita, se usó una capa de supresión del color para prevenir la iridiscencia del artículo revestido. Sin embargo, en otra realización de la invención, no se precisa una capa de supresión del color. Se ha descubierto que una novedosa combinación de óxido de estaño dopado con antimonio y óxido de estaño dopado con flúor produce un artículo revestido que tiene un color reflejado neutro y una baja emisividad. En esta realización de la invención, un sustrato, tal como vidrio, tiene una capa de óxido de estaño dopado con antimonio depositada sobre el mismo, por ejemplo, como se ha descrito anteriormente. La capa de óxido de estaño dopado con antimonio tiene un grosor de preferiblemente aproximadamente 1.000 Å a aproximadamente 1.500 Å, más preferiblemente aproximadamente 1.200 Å de grosor. A continuación se deposita una capa de óxido de estaño dopado con flúor sobre la capa de óxido de estaño dopado con antimonio de forma convencional. La capa de óxido de estaño dopado con flúor tiene un grosor de aproximadamente 2.300 Å a aproximadamente 3.600 Å, proporcionando un óxido conductor transparente con una transmisión mínima o ninguna del color. Sin embargo, el grosor de la capa de óxido de estaño dopado con flúor se puede variar de tal manera que el color del artículo resultante varíe pero permanezca "robusto". Robusto como se usa aquí significa que el color es sustancialmente insensible a los cambios en el grosor de la película.

La capa de óxido de estaño dopado con antimonio tiene un grosor de preferiblemente aproximadamente 1.000 Å hasta aproximadamente 1.500 Å, más preferiblemente aproximadamente 1.200 Å. El óxido de estaño dopado con antimonio puede tener una concentración única de antimonio o esta puede estar segmentada en dos o más capas o estratos de diferentes concentraciones de antimonio. Una forma de fabricar dichos estratos se divulga en la patente US-5.356.718. Sin embargo, también se puede usar cualquier procedimiento conocido para fabricar una capa con más de una concentración de un material seleccionado. La presencia de múltiples estratos de diferentes concentraciones de óxido de antimonio y/o del grosor adecuado del óxido de estaño dopado con antimonio crea una situación donde se desarrollan puntos de inflexión en el color de la multicapa resultante. Los círculos de color alrededor del neutro, cuyo centro se define como $X = 0,333$ e $Y = 0,333$. La espiral interna es el color transmitido y la espiral externa es el color reflejado. No existen puntos alrededor de la espiral de color reflejado en el cual cambie el color drásticamente, todos los cambios son graduales. Los parámetros teóricos de la Fig. 8 se muestran a la derecha del gráfico. Estos parámetros son: color estándar 1931 CIE; campo de visión 2°; polarización : promedio; blanco de referencia : CIE-C; iluminante: blanco; ángulo incidente: 0,00°; la coordenada X es 0,338 para la reflexión y 0,321 para la transmisión y la coordenada Y es 0,371 para la reflexión y 0,323 para la transmisión; la luminosidad es 14,24 para la reflexión y 60,18 para la transmisión; dominante (nm) 569 para la reflexión y 585 para la transmisión; el complemento (nm) es 450 para la reflexión y 484 para la transmisión y la pureza de la excitación es 0,223 para la reflexión y 0,047 para la transmisión. Las espirales de color de las Figs. 8-10 se generaron usando el programa TFCalc.

Revestimientos preferidos son aquellos que tienen puntos de inflexión abruptos cerca del punto neutro. Ahora se describe una realización adicional de la invención. La Fig. 9 muestra las espirales de color para esta realización adicional de la invención que tiene dos estratos de óxido de estaño dopado con antimonio. El primer estrato tiene un grosor de 985 Å y el segundo estrato tiene un grosor de 214 Å. La capa de óxido de estaño dopado con antimonio varía desde aproximadamente 1.200 Å hasta aproximadamente 3.600 Å. Los puntos de inflexión abruptos se producen a $X = 0,3$, $Y = 0,34$ y $X = 3,4$, $Y = 32$. Estos dos puntos representan puntos robustos. El segundo punto es un poco más neutro que el primero. La sensibilidad del color del diseño general se puede calcular alrededor del punto neutro. La Fig. 10 muestra cómo varía el color para una variación del grosor de cada estrato de ± 75 Å. El estándar de color, el campo de vista, la polarización, el blanco de referencia, el ángulo iluminante e incidente de las Figs. 9 y 10 son los mismos que los de la Fig. 8. Sin embargo, los parámetros restantes se modificaron de la siguiente manera (para los siguientes ajustes, el primer número es para la reflexión y el número entre paréntesis es para la transmisión). Para la Fig. 6, la coordenada X era 0,305 (0,325); coordenada Y 0,342 (0,325); luminosidad 11,06 (57,92); dominante 539 nm (584 nm); N/A complementario (483 nm) y pureza de la excitación 0,057 (0,065). Para la Fig. 7, coordenada X 0,333 (0,322); coordenada Y 0,326 (0,328); luminosidad 10,55 (56,63); dominante 589 nm (578 nm); complementario 486 nm (478 nm) y pureza de la excitación 0,086 (0,064).

REIVINDICACIONES

1. Un artículo revestido que comprende:

- un sustrato seleccionado del grupo que consiste en vidrio, cerámica y plástico;
- una primera capa de revestimiento sustancialmente cristalina depositada sobre al menos una parte del sustrato;
- una capa de interrupción depositada sobre y en contacto con la primera capa y
- una segunda capa de revestimiento sustancialmente cristalina depositada sobre y en contacto con la capa de interrupción, en el que

la capa de interrupción está configurada para inhibir el crecimiento epitaxial de la segunda capa cristalina sobre la primera capa cristalina, en donde la primera capa tiene un grosor de 1.000 Å a 2.300 Å y comprende óxido de estaño dopado con antimonio y la relación atómica estaño-antimonio es de 8,0 a 12,0.

2. El artículo revestido según la reivindicación 1, en el que la capa de interrupción es sustancialmente amorfa.

3. El artículo revestido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la segunda capa de revestimiento comprende al menos un óxido metálico y al menos un dopante.

4. El artículo revestido según la reivindicación 3, en el que la segunda capa comprende (a) un óxido metálico seleccionado del grupo que consiste en óxidos de Zn, Fe, Mn, Al, Ti, In, Zr, Ce, Sn, Si, Cr, Sb, Co y mezclas de los mismos y (b) al menos un dopante seleccionado del grupo que consiste en Sn, Sb, F, In y mezclas de los mismos.

5. El artículo revestido según la reivindicación 1, en el que la segunda capa comprende óxido de estaño dopado con flúor y el flúor está presente en una cantidad de menos de aproximadamente 5 por ciento atómico.

6. El artículo revestido según la reivindicación 1, en el que la segunda capa tiene un grosor de 2.000 Å a 5.000 Å.

7. El artículo revestido según la reivindicación 1, en el que la capa de interrupción comprende un óxido metálico y fósforo.

8. El artículo revestido de la reivindicación 7, en el que el óxido metálico es óxido de estaño.

9. El artículo revestido de la reivindicación 8, en el que la relación atómica fósforo-estaño es de 0,001 a 0,10.

10. El artículo revestido según la reivindicación 1, en el que la capa de interrupción comprende al menos un óxido metálico y silicio.

11. El artículo revestido según la reivindicación 10, en el que el óxido metálico es óxido de estaño.

12. El artículo revestido según la reivindicación 11, en el que la relación atómica silicio-estaño es de 0,005 a 0,050.

13. El artículo revestido según la reivindicación 1, en el que la capa de interrupción tiene un grosor de 100 Å a 1.000 Å.

14. El artículo revestido según la reivindicación 1, que comprende además una capa de supresión del color depositada sobre al menos una parte del sustrato, en el que al menos la primera capa de revestimiento está depositada sobre la capa de supresión de color.

15. El artículo revestido según la reivindicación 14, en el que la capa de interrupción comprende un material que contiene fósforo.

16. El artículo revestido según la reivindicación 14, en el que la capa de interrupción comprende un material que contiene sílice.

17. El artículo revestido según la reivindicación 14, en el que la segunda capa comprende óxido de estaño dopado con flúor.

18. Un procedimiento de revestimiento de un sustrato que comprende las etapas de:

- depositar una primera capa sustancialmente cristalina sobre al menos una parte de un sustrato seleccionado del grupo que consiste en vidrio, cerámica y plástico;
- depositar una capa de interrupción sobre la primera capa y
- depositar una segunda capa sustancialmente cristalina sobre la capa de interrupción,

en el que la capa de interrupción está configurada para inhibir o reducir el crecimiento epitaxial de la segunda

capa cristalina sobre la primera capa cristalina, en donde la primera capa tiene un grosor de 1.000 Å a 2.300 Å y comprende óxido de estaño dopado con antimonio y la relación atómica estaño-antimonio es de 8,0 a 12,0.

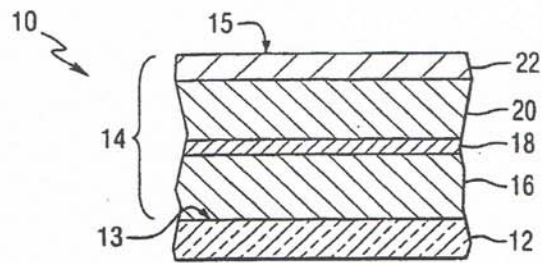


FIG. 1

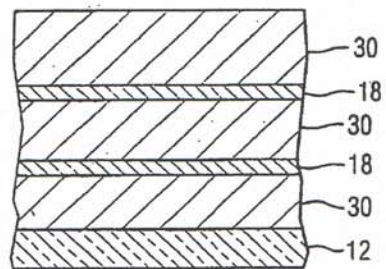


FIG. 2

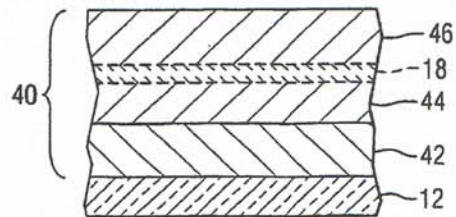
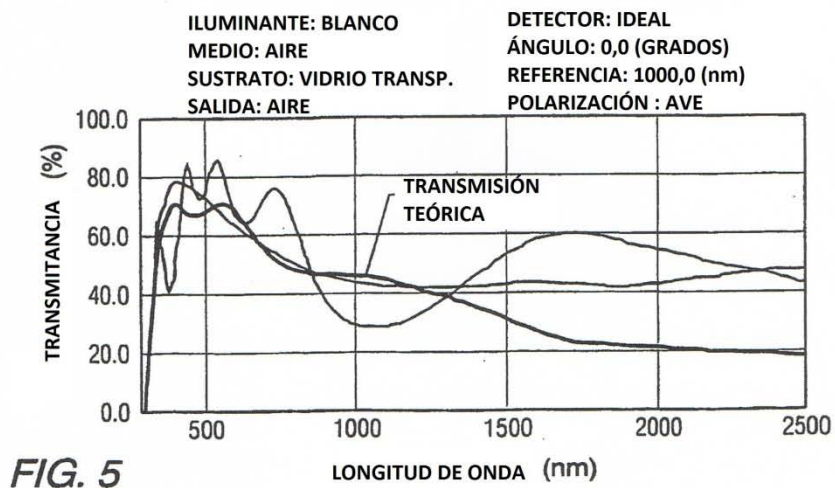
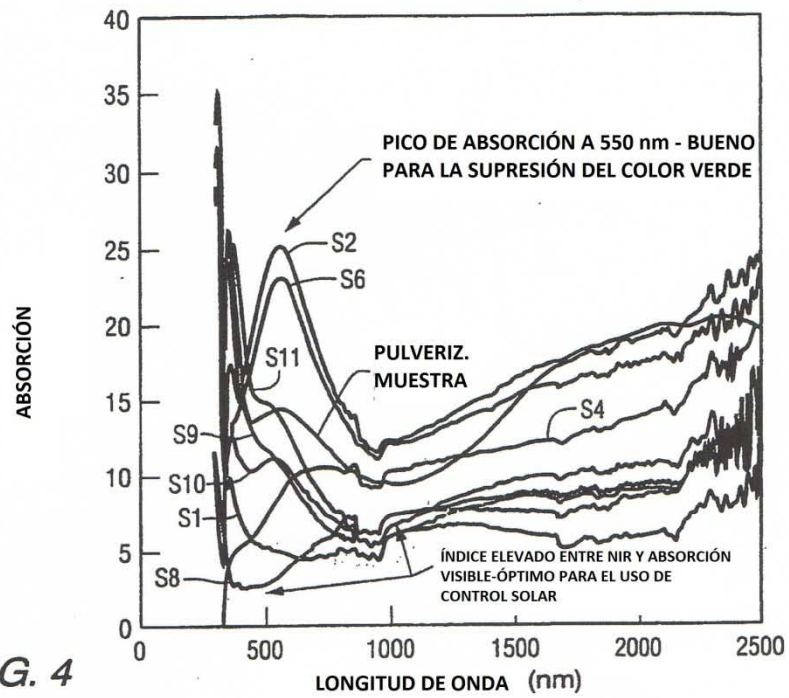


FIG. 3



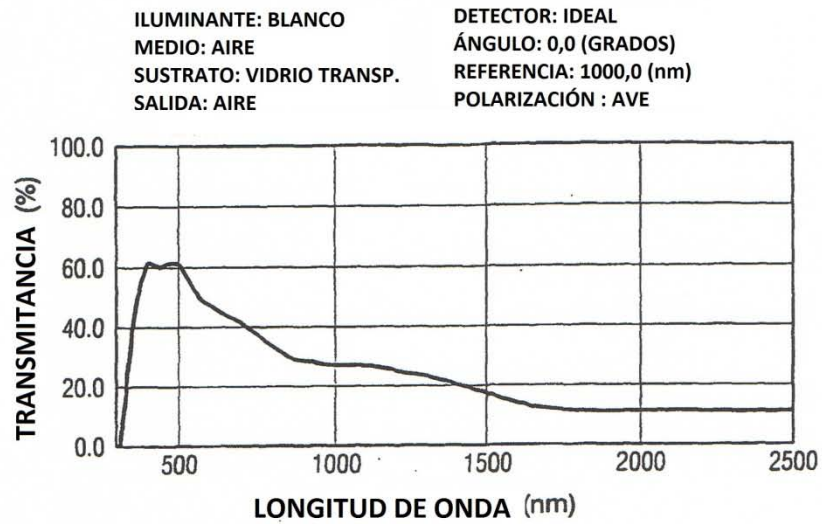


FIG. 6

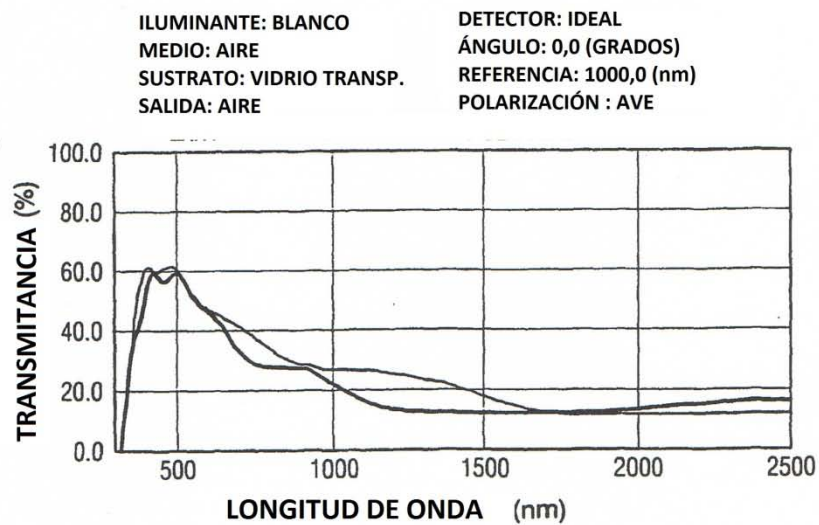


FIG. 7

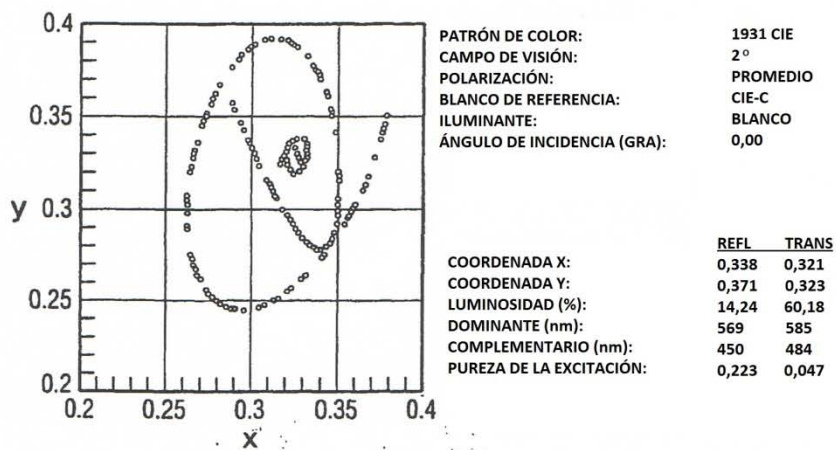


FIG. 8

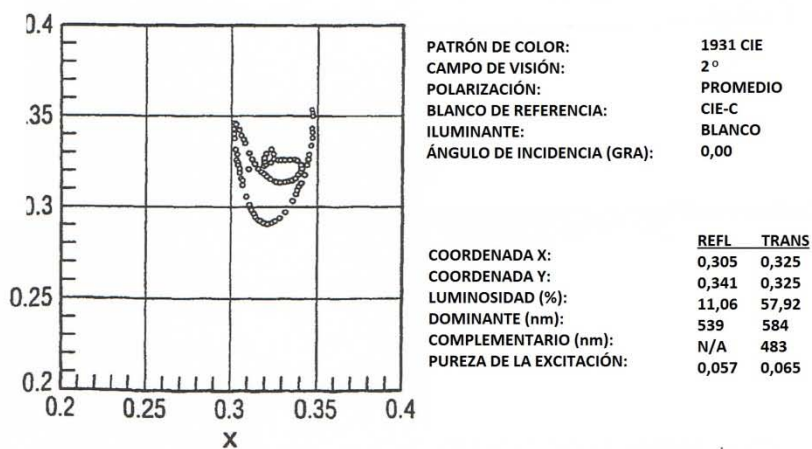


FIG. 9

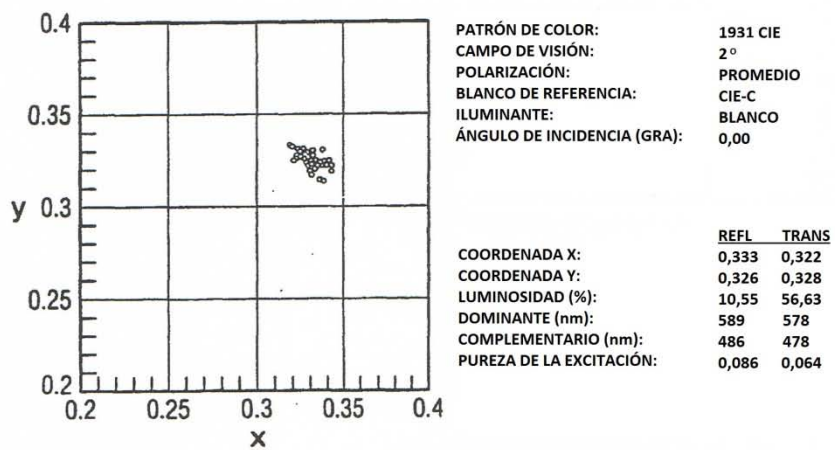


FIG. 10