

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 464 155**

51 Int. Cl.:

**C23C 14/34** (2006.01)

**C23C 14/08** (2006.01)

**C03C 17/00** (2006.01)

**C03C 17/36** (2006.01)

**C03C 17/245** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.1999 E 99922817 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014 EP 1080245**

54 Título: **Artículo revestido que comprende una capa dieléctrica depositada por medio de metalizado por bombardeo atómico**

30 Prioridad:

**08.05.1998 US 84720 P**

**12.05.1998 US 85129 P**

**30.04.1999 US 302409**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.05.2014**

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)**

**3800 WEST 143RD STREET**

**CLEVELAND, OH 44111, US**

72 Inventor/es:

**O'SHAUGHNESSY, DENNIS, J.;**

**FINLEY, JAMES, J. y**

**MEDWICK, PAUL, A.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 464 155 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 revestido que comprende una capa dieléctrica depositada por medio de metalizado por bombardeo atómico

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere, en general, a un revestimiento de baja emisividad, apto para transporte y tratamiento térmico y a artículos revestidos.

10 **Discusión de la tecnología actualmente disponible**

15 La patente de EE.UU. N°. 4.610.771 ("U.S.P.N. '771") divulga una película de óxido metálico metalizada por bombardeo atómico depositada usando una diana de aleación de cinc/estaño. El documento U.S.P.N. '771 en la columna 3, renglón 26, hasta la columna 4, renglón 12, comenta el uso de la diana de aleación para depositar una película de estannato de cinc que tiene, en general, óxidos de cinc y estaño preferentemente en proporciones de 10 a 90 por ciento de cinc y de 90 a 10 por ciento de estaño.

20 Aunque la diana de aleación de cinc/estaño divulgada en el documento U.S.P.N. '771 para depositar la película de estannato de cinc es aceptable, existen limitaciones. Más particularmente, en un revestimiento de bajo E tal como el tipo descrito en el documento U.S.P.N. '771, se deposita una capa o película metálica que refleja los infrarrojos, por ejemplo, plata sobre la película de estannato de cinc. Una película de plata depositada sobre la película de estannato de cinc metalizado por bombardeo atómico tiene una resistividad eléctrica y una emisividad más elevadas que una película de plata depositada sobre una capa o película de óxido de cinc metalizada por bombardeo atómico. Más particularmente, la patente de Estados Unidos N°. 5.821.001 ("U.S.P.N. '001") divulga una película de plata depositada sobre una película de óxido de cinc; los átomos de la película de plata se depositan en una forma caracterizada por una baja resistividad eléctrica que proporciona una baja emisividad a la película de plata. Para depositar la película de óxido de cinc se seleccionan los parámetros de proceso para depositar una capa de óxido de cinc con una cristalinidad apropiada o desarrollo de cristal preferencial para afectar de manera favorable a la deposición de los átomos de plata de la película de plata.

30 El metalizado por bombardeo atómico en atmósfera reactiva, por ejemplo, oxígeno, para proporcionar una película de óxido de cinc sobre la cual se deposita una película de plata que tiene baja resistividad eléctrica presenta inconvenientes. Por ejemplo, es difícil metalizar por bombardeo atómico de forma reactiva una diana de cinc puro, es decir, una diana de metal de cinc de aproximadamente el 100 %, en una atmósfera reactiva tal como oxígeno por los motivos comentados con más detalle a continuación.

35 El documento U.S.P.N. '001 también divulga una película de baja emisividad apta para tratamiento térmico. El espesor de las capas de imprimación, por ejemplo, películas de titanio, se puede aumentar para proporcionar una durabilidad mecánica mejorada, es decir, mejorar la resistencia a la cizalladura. El ensayo de resistencia a la cizalladura consiste en aplicar 20 trazos sucesivos de una prenda mojada con agua desionizada contra la superficie revestida de vidrio, seguido de examen visual del área sometida a ensayo. Dependiendo del aspecto del área sometida a ensayo, se asignan calidades de letras de D-, D, D+....A, A+ al revestimiento; posteriormente, para el análisis numérico, se generan asignaciones de 5 a D-, 10 a D, 55 a A y 60 a A+. Si el revestimiento no muestra signos de cizalladura, incluso no presenta ralladuras apenas visibles, entonces recibe una puntuación máxima de 60. Los revestimientos que muestran cizalladura uniforme y deslaminado en cualquier interfaz del revestimiento de multicapa dentro del área de ensayo reciben una puntuación de fallo de cero. Otros niveles de comportamiento reciben puntuaciones intermedias. Se ha descubierto que este método de caracterización de la durabilidad del revestimiento se correlaciona bien con el comportamiento de campo del revestimiento. El inconveniente de usar capas de imprimación gruesas es que es probable que la pila de revestimiento tras el calentamiento, por ejemplo, operaciones de templado de vidrio o plegado de vidrio, tenga un aspecto turbio cuando se observa por medio de un ensayo de brillo con lámpara intensa en oscuridad. En el ensayo de brillo con lámpara intensa en oscuridad, se observa la reflexión de la muestra de ensayo revestida en oscuridad desde diferentes ángulos de observación con respecto a un punto de luz, con el fin de encontrar la geometría que da lugar a la máxima dispersión de luz, o, en otras palabras, turbidez, posible a partir del revestimiento. Si no existe geometría alguna que pueda generar la observación de turbidez, se asigna una puntuación de A+ a la muestra. Las muestras muy pobres reciben D-. Para los fines del análisis numérico, se otorgan valores de 5 a 60 a las calidades de letra, como se ha descrito anteriormente por el ensayo de cizalladura. La turbidez baja corresponde a valores numéricos elevados.

60 Como puede apreciarse por parte de los expertos en la materia de preparación de revestimientos metalizados por bombardeo atómico, sería ventajoso proporcionar artículos revestidos de baja emisividad que tengan una durabilidad mecánica para que el artículo revestido se pueda transportar y posteriormente se pueda calentar sin que el revestimiento caliente presente turbidez.

## Sumario de la invención

A continuación, a menos que se indique lo contrario, la expresión "porcentaje en peso" significa el porcentaje en peso del peso total del material diana.

5 Según se usa en la presente memoria, una "película de estannato de cinc", por ejemplo, del tipo comentado en el documento U.S.P.N. 771 es un óxido de una aleación de cinc y estaño. El cátodo usado está formado por una aleación de cinc y estaño.

10 En una realización de la invención, una pila de revestimiento tiene una película de estannato de cinc depositada sobre un sustrato de vidrio, una película de estannato de cinc depositada sobre la película de estannato de cinc; una película que refleja los infrarrojos, por ejemplo, plata, depositada sobre la película de estannato de cinc; una capa de imprimación, por ejemplo, una película metálica de titanio, depositada sobre la película que refleja los infrarrojos; una película de estannato de cinc depositada sobre la película de imprimación, una película de estannato de cinc depositada sobre la película de estannato de cinc; una capa de imprimación depositada sobre la capa que refleja los infrarrojos; una película de estannato de cinc depositada sobre la capa de imprimación, una película de estannato de cinc depositada sobre la película de estannato de cinc; y una capa protectora, por ejemplo, una película metálica de titanio o una película de óxido de titanio, depositada sobre la película de estannato de cinc. Las películas de estannato de cinc difieren en cuanto a composición en al menos un 5 por ciento en peso. Por ejemplo, cuando una de las películas de estannato de cinc es de aproximadamente un 50 por ciento en peso de cinc y un 50 por ciento en peso de estaño, la otra película de estannato de cinc es de aproximadamente un 10-45 ó 55-90 por ciento de cinc y un 55-90 o 45-10 por ciento en peso de estaño, con la condición de que la primera película de estannato de cinc depositada sobre el sustrato tenga cinc en un intervalo de % en peso  $\geq 10$  y  $\leq 90$  y estaño en el intervalo de % en peso de  $\leq 90$  y  $\geq 10$  y la segunda película de estannato de cinc tenga cinc en el intervalo de un 60-90 % en peso y estaño en el intervalo de 40 a 10 % en peso. En otra realización de la invención, una primera película de estannato de cinc depositada es de un 50 t 10 % en peso en cinc y 50 t 10 % en peso de estaño. La segunda película de estannato de cinc depositada o de recubrimiento tiene una cantidad de estaño igual y mayor de un 10 % en peso y menos de un 40 % en peso y preferentemente un 20 % en peso, y tiene una cantidad de cinc igual y menor de un 90 % en peso y más de un 60 % en peso y preferentemente de un 80 % en peso. Se han usado las películas de estannato de cinc de recubrimiento que tienen un 90 % en peso de cinc y un 10 % en peso de estaño.

La pila de revestimiento descrita anteriormente tiene durabilidad mecánica y química. Los revestimientos de la presente invención, además de tener durabilidad mecánica y química que les convierte en aceptables para el transporte, se pueden tratar térmicamente con el revestimiento tratado térmicamente que tiene turbidez reducida. La reducción de turbidez se consigue escogiendo los espesores de imprimación metálica que se comentan a continuación. El procedimiento para determinar la turbidez se ha comentado anteriormente. Según se usa en la presente memoria, una reducción de la turbidez es un aumento numérico de aproximadamente 10. Una ventaja de los revestimientos de la presente invención es que se puede depositar un revestimiento sobre un sustrato, se puede transportar el sustrato revestido hasta una instalación de fabricación en la que se trata térmicamente el sustrato revestido, por ejemplo, se calienta hasta temperaturas de hasta aproximadamente 1350 °F (732 °C). El revestimiento de la invención tiene aplicación particular en la preparación de parabrisas de control solar para automóviles. Se revisten las láminas de vidrio que tienen un revestimiento de baja emisividad de la invención en una instalación y posteriormente se transportan a otra instalación donde se procesa la lámina de vidrio revestida, por ejemplo, para dar lugar a un parabrisas de automóvil.

## Discusión de la invención

50 Los inconvenientes y/o limitaciones del metalizado por bombardeo atómico de una diana de cátodo sin estaño y las limitaciones de las películas de óxido de cinc depositadas usando dichos cátodos se comentan para apreciar mejor la invención.

Normalmente, se somete una diana metálica a metalizado por bombardeo atómico de forma reactiva en un gas tal como oxígeno, o una mezcla gaseosa de oxígeno con otros gases tal como nitrógeno, argón o helio. El metalizado por bombardeo atómico en una mezcla gaseosa tiene como resultado una velocidad elevada de metalizado por bombardeo atómico para un proceso estable, pero requiere más control para mantener la estabilidad del proceso, por ejemplo, requiere controlar el caudal de los dos gases. Debido a la elevada velocidad de metalizado por bombardeo atómico, es preferible someter a metalizado por bombardeo atómico en una mezcla gaseosa en lugar de en oxígeno solo. En cualquier caso el revestimiento resultante es un óxido metálico, por ejemplo, óxido de cinc cuando se usa una diana de cinc.

65 El óxido de cinc es un material dieléctrico común que se usa como película de índice de refracción elevado en pilas de revestimiento que tienen baja emisividad. En la industria de vidrio plano normalmente se aplican estos revestimientos por medio de dispositivos de revestimiento de vacío horizontales que usan energía elevada suministrada a partir de una fuente de corriente directa para energizar cátodos que dan lugar al metalizado por bombardeo atómico de capas sobre sustratos de vidrio. El rendimiento elevado del dispositivo de revestimiento

requiere una densidad de energía elevada sobre la diana de cátodo. Esto a su vez aumenta la tendencia de las dianas al arco, en particular durante el metalizado por bombardeo atómico reactivo.

5 Durante el metalizado por bombardeo atómico reactivo, aumenta la frecuencia de formación de arco de la diana del cátodo con el tiempo, y se acumulan los residuos en forma de polvo y escamas sobre la superficie diana y las áreas adyacentes. Los residuos en forma de polvo, escamas y salpicaduras caen finalmente sobre la superficie del sustrato que se reviste dando como resultado un producto revestido inaceptable. Además, la formación de arco aumenta hasta un punto en el que el proceso se vuelve inestable. Además, las áreas de la superficie diana tienen tendencia a oscurecerse con el tiempo. Estas áreas oscurecidas no son conductoras, limitando de este modo la  
10 velocidad de metalizado por bombardeo atómico y conduciendo a no-uniformidad en el revestimiento.

La formación de arco y la acumulación de residuos en cierto modo se pueden reducir por medio de limpieza periódica del dispositivo de metalizado por bombardeo atómico como resulta conocido por parte de los expertos en la materia de revestimiento con dispositivo de metalizado por bombardeo atómico. Una técnica para la limpieza del dispositivo de metalizado por bombardeo atómico es metalizar por bombardeo atómico de forma periódica las dianas durante un determinado período de tiempo en un gas inerte, tal como argón o helio, lo cual metaliza por bombardeo atómico la diana como un metal. En cierto modo, la limpieza del dispositivo de metalizado por bombardeo atómico retira la acumulación de óxido de la superficie de la diana que provoca la formación de arco. Puede ocurrir que no sea posible reducir las áreas negras de la diana por medio de limpieza del dispositivo de metalizado por bombardeo atómico. No obstante, los residuos y la formación de arco, degradan de forma continua la diana, y tras un período de tiempo, aumenta la interrupción de funcionamiento del dispositivo de revestimiento y, por consiguiente, existe un menor tiempo de producción para el dispositivo de revestimiento. Las dianas de cinc, debido a su tendencia a la formación de arco frecuente durante el metalizado por bombardeo atómico, son difíciles de limpiar y requieren una limpieza más duradera y frecuente.  
15  
20  
25

Se añade estaño a la diana de cinc para reducir, si no para eliminar, los inconvenientes anteriores, por ejemplo, para reducir la cantidad de formación de residuos de formación de escamas, reducir la acumulación de polvo sobre la diana, minimizar la formación de arco, y minimizar, si no eliminar, el oscurecimiento de las áreas superficiales de la diana. La cantidad de residuos y la degradación de la diana de cinc es considerablemente menor que el tiempo para una diana de cinc puro. Como resultado de ello, se requiere menos limpieza periódica de la diana con menor duración de la limpieza en un gas inerte.  
30

Como se ha comentado anteriormente, el documento U.S.P.N. 771 divulga una diana de aleación de cinc-estaño para depositar una película de estannato de cinc, es decir, un óxido de una aleación de estaño y cinc que tiene un porcentaje en peso de 10 a 90 de cinc y un porcentaje en peso de 90-10 de estaño. La diana de cátodo de aleación de cinc-estaño del documento U.S.P.N. 771 proporciona una película de estannato de cinc que tiene una durabilidad química mejor que una película de óxido de cinc. Además, la diana del cátodo de aleación de cinc-estaño tiene menos formación de arco y una acumulación mínima de residuos, por ejemplo, no existe acumulación medible de polvo. Como se conoce bien en la técnica del revestimiento por metalizado por bombardeo atómico, las películas de óxido de cinc se disuelven fácilmente en disoluciones de ácido y base; las películas de estannato de cinc tienen una solubilidad reducida en ácido o base.  
35  
40

Aunque no se han estudiado las propiedades de la película de óxido de estaño y óxido de cinc con gran detalle, se piensa que ocurre lo siguiente. A medida que el estaño se aproxima a cero por ciento en peso, disminuye la durabilidad química de la película depositada, y aumentan los problemas asociados al metalizado por bombardeo atómico de una diana de cinc en una atmósfera reactiva. A medida que el porcentaje en peso de estaño se aproxima a diez, aumenta la durabilidad química de la película de óxido de cinc, y disminuyen los problemas asociados al metalizado por bombardeo atómico de una diana de cinc en una atmósfera reactiva. Se espera que la resistividad eléctrica de una película de plata depositada sobre la película sea similar a la de una película de plata depositada sobre una película de óxido de cinc.  
45  
50

Como puede apreciarse ahora, a medida que aumenta el porcentaje en peso del cátodo de cinc, se espera que la durabilidad química de la película depositada tienda a aumentar. Además, la estructura cristalina de la película de óxido de cinc que tiene estaño en porcentaje en peso mayor de cero y menor de diez es similar, si no idéntica, a la estructura cristalina de la película de óxido de cinc que tiene un porcentaje en peso de estaño de cero. Además, la película de estannato de cinc que tiene un 60-90 por ciento en peso de cinc y un 10-40 por ciento en peso de estaño tiene estructuras cristalinas similares en forma de óxido de cinc. Por tanto, se espera que la emisividad de la película de plata depositada sobre una película de óxido de cinc sea similar a la de una película de plata depositada sobre una película de estannato de cinc que tiene un 60-90 de porcentaje en peso de cinc y un 10-40 por ciento en peso de estaño. A valores de menos de un 60 por ciento en peso de cinc, la estructura cristalina comienza a cambiar y la emisividad y la resistividad comienzan a aumentar. La Microscopía de Transmisión Electrónica ha mostrado una estructura débil de electrones de óxido de cinc para la película de estannato de cinc que tiene un 47 por ciento en peso de cinc y un 53 por ciento en peso de estaño.  
55  
60

65 A continuación, la discusión va destinada a mejorar la durabilidad química de la pila de revestimiento, la reducción de la turbidez de la pila de revestimiento y una menor emisividad del metal reflectante infrarrojo, por ejemplo, plata.

La "durabilidad química" significa que el revestimiento no es atacado fácilmente por disoluciones de ácido o base. Se puede hacer referencia a los documentos U.S.P.N. '001 y '771 para una discusión de la durabilidad química. El ensayo de turbidez es como se ha comentado anteriormente.

5 A partir de la discusión anterior, se puede reducir la emisividad de la película de plata por medio de deposición de la  
 10 capa de plata sobre una película de estannato de cinc que tiene cinc dentro de un porcentaje en peso de un 60 a un  
 15 90 y estaño dentro del intervalo de un 10 a un 40 por ciento en peso. Además, a partir de la discusión anterior, se  
 20 puede mejorar la durabilidad química de una capa que tiene una película de óxido de cinc bajo una película de plata  
 y sobre una película de estannato de cinc, por medio de adición de estaño a una diana de cinc para proporcionar  
 una película de estannato de cinc. Según se usa en la presente memoria, "una película de mejora química y  
 eléctrica" es una película de estannato de cinc que tiene cinc dentro del intervalo de un 60 a un 90 por ciento en  
 peso y estaño dentro del intervalo de un 10 a un 40 por ciento en peso. La película de mejora química y eléctrica de  
 la invención se puede usar en lugar de las películas de óxido de cinc para mejorar la durabilidad química de la pila  
 de revestimiento al tiempo que se obtiene una película de plata que tiene baja emisividad. A modo de ilustración, se  
 pueden mejorar los artículos revestidos que tienen un sustrato de vidrio/película de estannato de cinc/ película de  
 óxido de cinc/ película de plata/ película de imprimación metálica de titanio/ película de óxido de cinc/ película de  
 estannato de cinc/ película de óxido de cinc/ película de estannato de cinc/ recubrimiento protector de óxido de  
 titanio por medio del uso de una película de mejora química y eléctrica de la invención para una o más, o la totalidad,  
 de la(s) película(s) de óxido de cinc de la pila de revestimiento anterior.

Otro artículo revestido incluye un sustrato de vidrio/ película de estannato de cinc/ película de óxido de cinc/ película  
 de plata/película de imprimación metálica de titanio/ película de estannato de cinc/ recubrimiento protector de óxido  
 de titanio. Como puede apreciarse ahora, la película de mejora química y eléctrica de la invención se puede sustituir  
 por una o más, o la totalidad de la(s) película(s) de óxido de cinc del revestimiento anterior.

En la práctica de la presente invención, una capa dieléctrica puede incluir una película de estannato de cinc, y la  
 película de mejora química y eléctrica. La diferencia entre la composición de la película de estannato de cinc y la  
 película de estannato de cinc de la película de mejora eléctrica y química es de al menos un 5 por ciento en peso.  
 Por ejemplo, y sin limitar la invención, se puede usar una película de estannato de cinc que tiene un 58 por ciento en  
 peso y un 42 por ciento en peso de estaño con una película de estannato de cinc (película de mejora química y  
 eléctrica) que tiene de un 63 a un 90 por ciento en peso de cinc y de un 10 a un 37 por ciento en peso de estaño.

A hora la discusión va destinada a una realización de la invención para proporcionar una pila de revestimiento que  
 sea duradera desde el punto de vista químico y mecánico y a una pila de revestimiento que tenga una turbidez  
 reducida tras someter la pila de revestimiento a temperaturas elevadas, por ejemplo, sin limitar la invención, por  
 encima de temperatura ambiente y por debajo de aproximadamente 1350 °F (732 °C). Como se apreciará por parte  
 de los expertos en la materia, la invención no está limitada a los revestimientos comentados anteriormente que se  
 presentan únicamente con fines de ilustración. La siguiente Tabla 1 proporciona una pocas realizaciones de pilas de  
 revestimientos que se pueden usar en la práctica de la invención; no obstante, como se apreciará, la invención no  
 está limitada a los mismos.

TABLA 1

Muestras de Revestimiento	Sustrato	Película											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	x	x	x	x	x		x						x
8	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x
9	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
		A	B	C	D			E	F	G		H	
Capas													

La segunda columna de la izquierda lleva por título "Sustrato". El material del sustrato no es limitante para la  
 invención y puede estar formado por cualquier material, por ejemplo, vidrio, fibra de vidrio, plástico, madera o  
 cerámica. El tipo de artículos que están formados en la práctica preferida de la invención son transparencias para  
 edificios residenciales y comerciales, y vehículos terrestres, aéreos, espaciales, marinos y submarinos, por tanto,  
 preferentemente el sustrato es transparente y está formado por vidrio y plásticos flexibles y rígidos. Cuando se usa  
 vidrio, puede ser transparente o tintado y el tipo de vidrio no es limitante para la invención. Se espera que el artículo  
 revestido esté sometido a temperaturas elevadas; por tanto, el sustrato seleccionado debería ser capaz de soportar  
 las temperaturas elevadas. En nuestra discusión, sin limitar la invención, los sustratos son láminas de vidrio o  
 piezas.

Las columnas numeradas 1-12 son películas, y las columnas marcadas con A-H son capas, de pilas de  
 revestimiento que incorporan características de la invención. Las capas (véase la parte inferior de la Tabla 1)  
 incluyen al menos una película y, como se muestra en la Tabla 1, hasta 3 películas. Las capas A, D y G son capas  
 dieléctricas. El índice de refracción de las películas dieléctricas de las capas A, D y G es preferentemente mayor que  
 el índice de refracción del sustrato transparente para anti-reflejar la capa de reflexión infrarroja. La película

dieléctrica que se usa en combinación con la película de mejora química y eléctrica de la invención está seleccionada entre óxido de cinc, óxido de estaño, óxido de silicio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio y estannato de cinc que tiene cinc en un porcentaje en peso igual y mayor de 10 e igual y menor de 90 y estaño en un porcentaje en peso igual y menor de 90 e igual y mayor de 10. Es preferible que las películas 1, 6 y 11 de las capas A, D y G, respectivamente, sean cada una de ellas una película de estannato de cinc que tiene un 52 por ciento en peso de cinc y un 48 por ciento en peso de estaño. Las películas 5 y 7 y 10 de las capas A, D y G, respectivamente, pueden ser una película de óxido de cinc, o una película de mejora química y eléctrica de la invención. En la siguiente discusión, el sustrato es un vidrio transparente de soda-cal-silicato y tiene un índice de refracción de aproximadamente 1,5. Como se sabe en la técnica, la variación del espesor de la película y de las capas modifica el color del artículo revestido, o puede proporcionar un revestimiento con un color neutro. Se espera que en la práctica de la invención, las capas dieléctricas y/o películas tengan un espesor dentro del intervalo de  $600 \pm 500$  angstrom. El espesor de la película de mejora química y eléctrica debería ser suficiente para afectar a la estructura de cristal de la película de plata a depositar sobre la misma.

Las películas 3 y 8 de las capas B y E, respectivamente, son películas de reflexión de infrarrojos y pueden ser de cualquier material que refleje la energía infrarroja, por ejemplo, sin limitarse a oro, plata y aluminio. En la práctica de la invención, se prefiere plata. El espesor de la plata no es limitante de la invención y está seleccionado para proporcionar un revestimiento transparente que tenga una baja emisividad. Se pueden usar las películas de plata que tienen un espesor de  $200 \pm 150$  angstrom y preferentemente de  $100 \pm 25$  angstrom en la práctica de la invención.

Las películas 4 y 9 de las capas C y F, respectivamente, son películas de imprimación que tienen la función de (1) proteger la capa metálica infrarroja frente a la oxidación durante el metalizado por bombardeo atómico de las películas dieléctricas, (2) proteger la capa de reflexión de infrarrojos durante el procesado a temperatura elevada, (3) reducir la formación de turbidez en la pila de revestimiento durante el calentamiento, y/o (4) proporcionar a la pila de revestimiento una durabilidad mecánica para el transporte del artículo revestido. Las películas de imprimación pueden ser cualquier tipo conocido en la materia, por ejemplo, metales tales como titanio o cerámica, del tipo divulgado en la Solicitud de Patente de EE.UU. N°. de Serie 09/215.560, presentada el 8 de diciembre, 1998. En la práctica de la invención, la capa de imprimación es preferentemente titanio.

La película 12 de la capa H es una película protectora para proporcionar la durabilidad química y mecánica para la pila de revestimiento durante el transporte y el almacenamiento. La invención no está limitada al tipo de película protectora y se pueden usar cualesquiera de los tipos conocidos en la materia, por ejemplo, titanio, dióxido de titanio, óxido de silicio, dióxido de silicio, nitruro de silicio y aluminio. Además, se puede usar más de una película protectora. Por ejemplo, sin limitar la invención, se puede usar una película de óxido de cinc sobre una película de dióxido de titanio. El espesor de la capa H no es limitante de la invención; no obstante, el espesor debería ser suficientemente grueso para proporcionar protección.

Antes de comentar con detalle las Muestras de la Tabla 1, se proporciona la siguiente información de antecedentes para apreciar mejora la invención.

El documento U.S.P.N. '001 comenta el aumento de espesor de la capa de imprimación para mejorar la durabilidad mecánica del artículo revestido con el fin de preparar el artículo revestido apto para el transporte. Más particularmente, el documento U.S.P.N. 001 divulga que se ha descubierto que cuando el artículo revestido se expone a tratamiento térmico durante su producción, existe un punto en el que la capa de imprimación puede ser bien demasiado fina o bien demasiado gruesa. Una capa de imprimación demasiado fina tiene como resultado una ausencia de protección para la película metálica de reflexión frente a la oxidación a temperatura elevada, dando como resultado que el artículo revestido resulte inaceptable para el tratamiento térmico y dando lugar a una pobre resistencia a la cizalladura que hace que el artículo sea inapropiado para el transporte a larga distancia para el procesado térmico posterior. Una capa de imprimación demasiado gruesa tiene como resultado la formación de turbidez no deseada en el artículo de revestimiento tras el tratamiento térmico, dando como resultado un artículo inaceptable para el tratamiento térmico. No obstante, una limitación es que estas películas tienen turbidez tras el calentamiento.

Se ha determinado por medio de la selección de las películas dieléctricas y las capas de imprimación que la pila de revestimiento se puede preparar de forma que presente una turbidez reducida tras el calentamiento. Para los artículos revestidos que se transportan pero no se calientan, la capa de imprimación debería ser suficientemente gruesa para proteger la plata durante la deposición de la película dieléctrica de recubrimiento o la capa sobre la capa de plata. Un espesor de las capas de imprimación dentro del intervalo de aproximadamente 8 a 12 angstrom es suficiente. El espesor de la capa de imprimación aumenta cuando la capa de imprimación es para proteger la plata durante el calentamiento del artículo revestido. Un espesor de aproximadamente  $20 \pm 5$  angstrom es aceptable.

Para un artículo revestido que sea apto para el transporte y el calentamiento con turbidez reducida, se ajusta el espesor de la película de imprimación para complementar la capa dieléctrica o la configuración de película. De acuerdo con las consideraciones de la invención, un espesor de la capa de imprimación dentro del intervalo de 18-32 angstrom y preferentemente de 18-40 angstrom es aceptable para proporcionar una pila de revestimiento con

menor turbidez tras el calentamiento. Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

En la siguiente discusión, el espesor de la capa de imprimación metálica es como se ha depositado. Como puede apreciarse, el espesor aumenta tras el calentamiento, modificando una parte de la película de imprimación metálica de titanio hasta óxido de titanio. Se comenta un método denominado como "Método XRF" en el documento U.S.P.N. '001. En general, el Método XRF se usa para medir el espesor de las capas metálicas. El Método XRF usa un instrumento calibrado de rayos-x para medir el peso del metal por unidad de área del revestimiento (concretamente, en  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ). El Método XRF asume que la película de metal es tan densa como en su forma bruta. Con esta suposición, el peso medido de la película de metal por unidad de área se convierte posteriormente en un espesor en angstrom, usando su densidad aparente.

Por motivos de integridad, debería apreciarse que las películas de metal sometidas a metalizado por bombardeo atómico con frecuencia son menos densas que sus correspondientes metales brutos, de manera que la suposición anteriormente descrita no siempre es precisamente correcta, y el Método XRF puede, en algunos casos, subestimar el espesor de la película de metal debido a su variación de densidad. De este modo, para las películas metálicas finas, la medición inicial de peso por unidad de área ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) es más exacta que la conversión correspondiente en espesor basada en densidad aparente. No obstante, el Método XRF proporciona una aproximación útil para comparar los espesores relativos de las capas del revestimiento.

En la siguiente discusión, el espesor de las capas dieléctricas y/o películas se proporciona en intervalos. Como puede apreciarse por parte de los expertos en la materia, los intervalos son no limitantes de la invención y se puede seleccionar el espesor para proporcionar una pila de revestimiento de un color deseado.

### **EJEMPLO 1**

Este Ejemplo es la Muestra 1 de la Tabla 1. La Muestra 1 es un artículo revestido que es apto para el transporte y el calentamiento. El revestimiento es un artículo revestido de elevada transmitancia y baja emisividad que tiene una capa individual de reflexión de infrarrojos. Se prepara el producto que tiene la pila de revestimiento de la Muestra 1 y la pila de revestimiento incluye:

un sustrato de vidrio transparente; una capa antireflectante dieléctrica depositada sobre el sustrato, la capa incluye (1) una película de estannato de cinc que tienen un 52 por ciento en peso de cinc y un 48 por ciento en peso de estaño (en lo sucesivo denominada como película de cinc 52-48) y que tiene un espesor de  $260 \pm 40$  angstrom, y (2) una película de estannato de cinc que tiene un 90 por ciento en peso de cinc y un 10 por ciento en peso de estaño (a continuación denominada como película de estannato de cinc 90-10) y que tiene un espesor de aproximadamente  $80 \pm 45$  angstrom; una película de plata que tiene un espesor de aproximadamente  $115 \pm 15$  angstrom depositada sobre la película de estannato de cinc, una película de imprimación de titanio que tiene un espesor de 24-28 angstrom sobre la película reflectante metálica; una capa superior anti-reflectante dieléctrica depositada sobre la película de imprimación de titanio, incluyendo la película superior anti-reflectante dieléctrica una película de estannato de cinc 52-48 que tiene un espesor de aproximadamente  $230 \pm 60$  angstrom depositada sobre el óxido metálico de capa de imprimación, y una capa de óxido de titanio que tiene un espesor de  $36 \pm 7$  angstrom depositada sobre la capa de estannato de cinc 52-48 o película.

### **EJEMPLO COMPARATIVO 8 & EJEMPLO 8**

Este Ejemplo Comparativo 8 es la Muestra 8 de la Tabla. Se preparó el artículo revestido y es un artículo revestido apropiado para el transporte y el tratamiento térmico con los artículos revestidos calientes que tienen una menor turbidez. El artículo revestido del presente Ejemplo Comparativo 8 es una pila revestida depositada sobre un sustrato de vidrio transparente. El espesor del revestimiento y el orden de las películas es como se muestra con la película 1 depositada sobre el sustrato de vidrio.

**TABLA 2**

<u>Nº. de película de la Tabla</u>	<u>Composición de la Película</u>	<u>Espesor de la Película</u>
1	Estannato de cinc 52-48	$230 \pm 40$ angstrom
2	Óxido de cinc	$80 \pm 40$ angstrom
3	Plata 1 <sup>a</sup>	$110 \pm 30$ angstrom
4	Imprimación de titanio 1 <sup>a</sup>	17-26 angstrom, preferentemente 19,5 angstrom
5	Óxido de cinc	$80 \pm 40$ angstrom
6	Estannato de cinc 52-48	$740 \pm 40$ angstrom
8	Película de plata 2 <sup>a</sup>	$110 \pm 30$ angstrom

9	Imprimación de titanio 2 <sup>a</sup>	18-31 angstrom, preferentemente 28 angstrom
10	Óxido de cinc	80 ± 40 angstrom
11	Estannato de cinc 52-48	120 ± 40 angstrom
12	Recubrimiento de metal de titanio	29 ± 3 angstrom

Se usó el vidrio revestido que tenía el revestimiento anterior en la fabricación de parabrisas para automóviles. Se cortó el vidrio revestido para adaptar el tamaño, se calentó para conformar el vidrio revestido, y posteriormente se laminó hasta obtener otro vidrio conformado para proporcionar un parabrisas para automóvil. La transmitancia del laminado fue mayor de un 70 %, y refleja la energía infrarroja. Se preparó el parabrisas como se conoce en la materia. También se preparó el vidrio revestido para su uso en parabrisas para automóvil sustituyendo la película de óxido de cinc (Ejemplo 8) por estannato de cinc de 90-10. El artículo revestido tenía un espesor de película dentro de los intervalos citados en la Tabla 2.

Como se puede apreciar, el espesor de las capas de imprimación presentadas en la Tabla 2 puede variar dependiendo del equipo del cátodo y de metalizado por bombardeo atómico. Por ejemplo, se preparó una pila de revestimiento apta para el transporte y el calentamiento con una turbidez menor, con una primera película de imprimación de titanio que tenía un espesor de 18 ± 0,5 angstrom y la segunda película de imprimación de titanio que tenía un espesor de 22 ± 1 angstrom.

### **EJEMPLO 9**

Este Ejemplo 8 es la Muestra 9 de la Tabla y es un artículo revestido que se preparó. El artículo revestido fue apto para el transporte y el calentamiento, presentando el artículo revestido y caliente una menor turbidez. El artículo revestido de este Ejemplo 9 es una pila revestida depositada sobre un sustrato de vidrio transparente. El espesor de revestimiento y el orden de las películas es como se muestra en la película 1 depositada sobre el sustrato de vidrio.

**TABLA 3**

<u>Nº. de película de la Tabla</u>	<u>Composición de la Película</u>	<u>Espesor de la Película</u>
1	Estannato de cinc 52-48	230 ± 40 angstrom
2	Estannato de cinc 90-10	80 ± 40 angstrom
3	Plata 1 <sup>a</sup>	107 ± 30 angstrom
4	Imprimación de titanio 1 <sup>a</sup>	17-24 angstrom, preferentemente 21,5 angstrom
5	Estannato de cinc 90-10	80 ± 40 angstrom
6	Estannato de cinc 52-48	600 ± 100 angstrom
7	Estannato de cinc 90-10	80 ± 30 angstrom
8	Plata 2 <sup>a</sup>	127 ± 30 angstrom
9	Imprimación metálica de titanio	20-26 angstrom, preferentemente 22,5 angstrom
10	Estannato de cinc 90-10	80 ± 40 angstrom
11	Estannato de cinc 52-48	160 ± 60 angstrom
12	Recubrimiento de óxido de titanio	45 ± 15 angstrom

Como puede apreciarse, el espesor de las películas no es limitante de la invención y puede estar seleccionado para proporcionar un artículo revestido de un color deseado y que es conocido en la materia. Una discusión completa del calentamiento de las láminas de vidrio revestido para parabrisas de automóviles, ventanas residenciales y comerciales y otras transparencias no se proporciona como dicha tecnología se conoce en la materia y como puede apreciarse ahora que se usa en la práctica de la invención.

La invención no está limitada a los ejemplos presentados anteriormente y se pueden llevar a cabo varios cambios y alteraciones sin alejarse del espíritu y los aspectos más amplios de la invención, como viene definido en las reivindicaciones que se explican a continuación.



**REIVINDICACIONES**

1. Un artículo revestido que comprende

5 (A) un sustrato  
 (B) una capa dieléctrica depositada, por medio de metalizado por bombardeo atómico, sobre el sustrato que comprende:

10 (i) una primera película dieléctrica seleccionada entre óxido de cinc, óxido de silicio, óxido de estaño, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio y estannato de cinc, que tiene cinc en un porcentaje en peso igual y mayor de 10 e igual y menor de 90 y estaño en un porcentaje en peso igual y menor de 90 e igual y mayor de 10, depositada sobre el sustrato (A) y

15 (ii) una segunda película de mejora eléctrica depositada sobre la primera película dieléctrica (i) que es una segunda película de estannato de cinc en donde la segunda película de estannato de cinc tiene cinc dentro del intervalo del 60 al 90 por ciento en peso y estaño en el intervalo del 40 al 10 por ciento en peso y en donde la composición de la primera película de estannato de cinc, cuando se encuentra presente, es de al menos el 5 por ciento en peso diferente de la composición de la segunda película de estannato de cinc, y

20 (C) una capa reflectante de infrarrojos depositada sobre la película (Bii).

2. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que la capa reflectante de infrarrojos es una película de plata.

3. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que la capa dieléctrica es una primera capa dieléctrica y la capa reflectante de infrarrojos es una primera capa reflectante de infrarrojos y además incluye:

25 una capa de imprimación metálica sobre la primera capa reflectante de infrarrojos;  
 una segunda capa dieléctrica sobre la capa de imprimación y opcionalmente un recubrimiento protector sobre la segunda capa dieléctrica.

30 4. El artículo revestido de la reivindicación 3, en el que la segunda capa dieléctrica es una película de estannato de cinc que tiene el 10-90 por ciento en peso de cinc y el 90-10 por ciento en peso de estaño.

5. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que la capa dieléctrica es una primera capa dieléctrica y la capa reflectante de infrarrojos es una primera capa reflectante de infrarrojos y que además incluye:

35 una primera capa de imprimación metálica sobre la primera capa metálica reflectante de infrarrojos;  
 una segunda capa dieléctrica sobre la primera capa de imprimación;  
 una segunda capa reflectante de infrarrojos sobre la segunda capa dieléctrica;  
 una segunda capa de imprimación metálica sobre la segunda capa reflectante de infrarrojos;  
 40 una tercera capa dieléctrica sobre la segunda capa de imprimación metálica, y  
 opcionalmente una película protectora sobre la tercera capa dieléctrica.

45 6. El artículo revestido de la reivindicación 5, en el que al menos una de las capas dieléctrica segunda y tercera incluye una película de estannato de cinc que tienen un 10-90 por ciento en peso de cinc y un 90-10 por ciento en peso de estaño.

7. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que la capa dieléctrica es una primera capa dieléctrica y la capa reflectante de infrarrojos es una primera capa reflectante de infrarrojos y que además incluye:

50 una primera capa de imprimación metálica sobre la primera capa reflectante;  
 una segunda capa dieléctrica sobre la primera capa de imprimación metálica, comprendiendo la segunda capa dieléctrica una primera película dieléctrica y una película de estannato de cinc definida como una primera película de estannato de cinc, teniendo cinc la primera película de estannato de cinc en el intervalo de porcentaje en peso igual y mayor de 10 e igual y menor de 90 y estaño en el intervalo de porcentaje en peso de igual y mayor de 10 e igual y menor de 90, estando la primera capa dieléctrica depositada sobre la primera capa de imprimación metálica;  
 55 una segunda capa reflectante de infrarrojos depositada sobre la segunda capa dieléctrica;  
 una segunda capa de imprimación metálica depositada sobre la segunda capa reflectante de infrarrojos;  
 una tercera capa dieléctrica depositada sobre la segunda capa de imprimación metálica; y  
 60 opcionalmente una capa protectora sobre la tercera capa dieléctrica.

8. El artículo revestido de la reivindicación 7 en el que la tercera capa dieléctrica comprende una primera película dieléctrica y una película de estannato de cinc definida como una primera película de estannato de cinc, teniendo cinc la primera película de estannato de cinc en un porcentaje en peso dentro del intervalo de porcentaje en peso igual y mayor de 10 e igual y menor de 90 y estaño dentro del intervalo de porcentaje en peso igual y menor de 90 e igual y mayor de 10, estando la tercera dieléctrica depositada sobre la segunda capa de imprimación metálica; y

opcionalmente una película protectora que recubre la primera película de estannato de cinc de la capa dieléctrica.

9. El artículo revestido de las reivindicaciones 7 ó 8, en el que la segunda capa dieléctrica además incluye una tercera película dieléctrica sobre la primera película de estannato de cinc de la segunda capa dieléctrica.

5 10. El artículo revestido de la reivindicación 8, en el que las películas dieléctricas primera y tercera de la segunda capa dieléctrica y la primera película dieléctrica de la tercera capa dieléctrica incluyen cada una cinc en el intervalo de porcentaje en peso igual y mayor de 60 e igual y menor de 90 y estaño en el porcentaje en peso de igual y mayor de 10 e igual y menor de 40.

10 11. El artículo revestido de la reivindicación 9, en el que el sustrato es vidrio y la primera película dieléctrica de la primera capa dieléctrica es dicha película de estannato de cinc y tiene un espesor dentro del intervalo de  $230 \pm 40$  angstrom; la segunda película de mejora eléctrica de la primera capa dieléctrica tiene un espesor dentro del intervalo de  $80 \pm 40$  angstrom; la primera capa metálica reflectante de infrarrojos es una primera película de plata y tiene un espesor dentro del intervalo de  $110 \pm 30$  angstrom, la primera capa de imprimación metálica es una película de titanio depositada sobre la primera capa de plata y tiene un espesor dentro del intervalo de 17-26 angstrom; la primera película dieléctrica de la segunda capa dieléctrica se deposita sobre la película de titanio y tiene un espesor dentro del intervalo de  $80 \pm 40$  angstrom; la primera película de estannato de cinc de la segunda capa dieléctrica se deposita sobre la primera película dieléctrica de la segunda capa dieléctrica y tiene un espesor dentro del intervalo de  $740 \pm 40$  angstrom; la segunda capa metálica reflectante de infrarrojos es una segunda película de plata depositada sobre la segunda película dieléctrica de la segunda capa dieléctrica y tiene un espesor dentro del intervalo de  $110 \pm 38$  angstrom; la segunda película de imprimación es una película de titanio depositada sobre la segunda capa de plata y tiene un espesor dentro del intervalo de 18-31 angstrom; la primera película dieléctrica de la tercera capa dieléctrica está depositada sobre la segunda película de titanio y tiene un espesor dentro del intervalo de  $80 \pm 40$  angstrom; la primera capa de estannato de cinc de la tercera capa dieléctrica está depositada sobre la primera película dieléctrica de la tercera capa dieléctrica y tiene un espesor dentro del intervalo de  $120 \pm 40$  angstrom, y la capa protectora es una película metálica de titanio depositada sobre la primera capa de estannato de cinc de la tercera capa dieléctrica y tiene un espesor dentro del intervalo de  $29 \pm 3$  angstrom.

15 20 25 30 12. El artículo revestido de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el artículo revestido es una transparencia.

13. El artículo revestido de la reivindicación 12, en el que el artículo revestido es una transparencia para automóvil.

35 14. El artículo revestido de la reivindicación 13, en el que la transparencia para automóvil es un parabrisas de automóvil que tiene un par de láminas de vidrio, laminadas juntas y una de las láminas está fabricada a partir del sustrato que tiene el revestimiento.