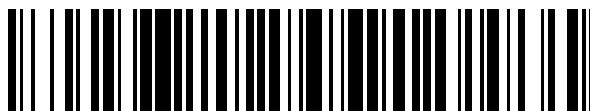


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 831**

51 Int. Cl.:

C03C 17/36

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.05.2004 PCT/US2004/013872**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.12.2004 WO04103923**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.05.2004 E 04751317 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017 EP 1639221**

54 Título: **Artículo recubierto con una o varias capas barrera que incluyen niobio y cromo y método para la fabricación del mismo**

30 Prioridad:

20.05.2003 US 441258

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

05.07.2017

73 Titular/es:

**GUARDIAN INDUSTRIES CORP. (100.0%)
2300 HARMON ROAD
AUBURN HILLS, MICHIGAN 48326-1714, US**

72 Inventor/es:

STACHOWIAK, GRZEGORZ

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 621 831 T3

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

DESCRIPCIÓN

Artículo recubierto con una o varias capas barrera que incluyen niobio y cromo y método para la fabricación del mismo

Esta solicitud se refiere a un artículo recubierto para su uso en ventanas o similares, incluyendo el artículo recubierto una o varias capas de nitrato de niobio y cromo (por ejemplo, NbCrN_x). En determinados casos ilustrativos, la capa o capas de nitrato de niobio y cromo se puede usar como capa barrera o capa de contacto localizada de manera inmediatamente adyacente a una capa reflectante de infrarrojos (IR) y en contacto con ella tal como una capa que incluye plata.

Antecedentes de la invención

Las ventanas que incluyen sustratos de vidrio con recubrimientos de control solar proporcionados sobre los mismos son conocidas en la técnica. Tales ventanas se pueden usar en el contexto de las ventanas de arquitectura, unidades de ventana con vidrio aislante (IG), ventanas de automóviles, y/o similares.

La patente en Estados Unidos US 5 514 476 divulga un artículo recubierto que tiene un apilamiento de capas vidrio/SiN/NiCr/Ag/NiCr/SiN, en el que SiN significa nitrato de silicio. Aunque estos recubrimientos son ciertamente buenos recubrimientos en general que se pueden usar en aplicaciones tales como parabrisas y ventanas de arquitectura, tienden a ser problemáticos en determinados aspectos. Por ejemplo, aunque tales apilamientos de capas con capas de contacto de NiCr ("una capa de contacto" es una capa que está en contacto con una capa reflectante de IR tal como de plata) proporcionan un control solar eficaz y son en general buenos recubrimientos, las capas de NiCr (o NiCrN_x) son deficientes en términos de durabilidad química. Por ejemplo, el NiCr es susceptible a daños significativos cuando se expone a un ácido tal como HCl.

Se conoce también en la técnica el uso del niobio (Nb) como material para capas de contacto. Por ejemplo, la patente en Estados Unidos US 6 355 334 divulga el uso del Nb como capa de contacto para ser proporcionada inmediatamente sobre una capa de plata. La patente en Estados Unidos US 6 045 896 divulga también el uso de Nb como capa de contacto inmediatamente sobre una capa de plata. Desafortunadamente, las capas de Nb son también deficientes con respecto a la durabilidad química. En particular el Nb sufre daños cuando se expone a determinados productos químicos tales como soluciones alcalinas, por ejemplo, tras la exposición a la prueba de ebullición con NaOH de una hora para medir la durabilidad. En el uso comercial, se pueden formar picaduras en la capa o capas dieléctricas exponiendo así la capa o capas de contacto en ciertas áreas; y si son dañadas por soluciones alcalinas esto puede llevar a problemas de durabilidad y a un fracaso del recubrimiento. Por ejemplo, determinadas fotografías de la solicitud de patente en Estados Unidos con n.º de serie 10/370 060, presentada el 21 de febrero de 2003, ilustran que las capas de Nb son dañadas frecuentemente por la prueba de ebullición con NaOH de una hora (ebullición de una hora en una solución que incluye una solución de NaOH aproximadamente 0,1 normal -- NaOH al 0,4 % mezclado con agua -- a aproximadamente 90 °C (195 °F)). Para la prueba de ebullición, véase la norma ASTM D 1308-87, incorporada por referencia en el presente documento.

La patente en Estados Unidos US 5 837 361 divulga el uso de una aleación "de sacrificio" de NbCr inmediatamente sobre una capa de plata; en la que el fin de la capa de sacrificio es proteger a la plata de la oxidación durante la deposición de una capa de óxido metálico posterior (véase la tercera columna, líneas cincuenta a sesenta y uno). El NbCr es un material duradero. Sin embargo, tal como se ha explicado en la patente '361, esta capa está parcial o completamente oxidada después de haber depositado la capa de óxido metálico inmediatamente encima de la misma. Desgraciadamente, esta oxidación de la capa de aleación NbCr puede hacer que el valor de ΔE^* del artículo recubierto sea excesivamente elevada si se efectúa y cuando se efectúa un tratamiento térmico. Para una descripción general de lo que significa los valores de ΔE^* , véase la patente en Estados US 6 475 626.

De acuerdo con esto, existe la necesidad en la técnica de un artículo recubierto que tenga durabilidad mejorada y/o buenos valores de ΔE^* después del tratamiento térmico. Un ejemplo no limitante de durabilidad mejorada se puede conseguir mediante una capa de contacto o barrera que alcanza una resistencia mejorada a las soluciones alcalinas (por ejemplo, en comparación con el Nb) y/o a ácidos tales como HCl (por ejemplo, en comparación con el NiCr) lo que indica, por tanto, una durabilidad química mejorada. Un fin ilustrativo de determinadas realizaciones de la presente invención es satisfacer esta necesidad, y/u otras necesidades que serán evidentes para el experto en la materia una vez proporcionada la siguiente divulgación

Breve resumen

En determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención, se proporciona un recubrimiento o sistema de capas que incluye una capa o capas que comprenden un nitrato de niobio y cromo (NbCrN_x). En determinadas realizaciones ilustrativas, la capa o capas que comprenden NbCrN_x se pueden usar como capa de contacto localizada de manera inmediatamente adyacente a la capa reflectante de IR y en contacto con la misma, tal como una capa de plata (Ag). La capa o capas que comprenden NbCrN_x se pueden localizar encima y/o debajo de la capa reflectante de IR.

De forma sorprendente, se ha descubierto que la adición de Cr al Nb hace que la capa resultante (y, por tanto, el artículo recubierto resultante) alcance una excelente durabilidad química al igual que un excelente rendimiento térmico. Por ejemplo, el uso de NbCrN_x puede permitir que el artículo o artículos recubiertos resultantes alcancen al menos uno de los siguientes: (a) una durabilidad química mejorada tal como resistencia a la corrosión por soluciones alcalinas (por ejemplo, NaOH) y o ácidos (por ejemplo, HCl); (b) un buen rendimiento térmico; (c) buen rendimiento mecánico tal como la resistencia al rayado debido en parte a la buena afinidad del material por los materiales reflectantes de IR tal como la plata y por los dieléctricos tales como el nitruro de silicio; y/o (d) bajos valores de ΔE^* tras el tratamiento térmico.

Determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención proporcionan un artículo recubierto que incluye un sistema de capas soportado por un sustrato, comprendiendo el sistema de capas: al menos unas capas primera y una segunda dieléctricas; al menos una capa reflectante de infrarrojos (IR) que comprende plata localizada entre al menos la primera y la segunda capas dieléctricas; y una capa que comprende un nitruro de niobio y cromo localizada de manera adyacente a la capa reflectante de IR y en contacto con la misma.

Otras realizaciones ilustrativas de la presente invención proporcionan un artículo recubierto que tiene una transmisión visible de al menos un 10 % y que incluye un recubrimiento multicapa soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el recubrimiento: al menos una capa reflectante de IR que comprende plata y/u oro; una capa de contacto que comprende niobio y cromo localizada de manera inmediatamente adyacente a la capa reflectante de IR y en contacto con la misma; y en el que la capa de contacto que comprende niobio y cromo incluye un 1-70 % de Cr (% atómico).

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es una vista transversal de un artículo recubierto de acuerdo con una realización ilustrativa de la presente invención.

La Figura 2 es una vista transversal del artículo recubierto de la Fig. 1 (o cualquier otra figura del presente documento) que se usa en una unidad de ventana con IG de acuerdo con una realización ilustrativa de la presente invención.

La Figura 3 es una vista transversal de un artículo recubierto de acuerdo con otra realización ilustrativa de la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas de la invención

En determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención, se pueden proporcionar artículos recubiertos de modo que tengan al menos una capa de contacto o barrera que comprende un nitruro de niobio y cromo (NbCrN_x). La capa o capas que comprenden NbCrN_x se pueden usar como capa o capas de contacto inmediatamente adyacentes a una capa reflectante de IR tal como de plata en determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención. Determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención se refieren a apilamientos dobles de plata, mientras que otras se refieren a apilamientos únicos de plata, u otro tipo de apilamientos de capas.

Los artículos recubiertos del presente documento se pueden usar en el contexto de las unidades de ventana con vidrio aislante (IG), unidades de ventana de arquitectura, unidades de ventana residenciales (por ejemplo, IG y/o monolíticas), unidades de ventana de automóviles tales como ventanas traseras, ventanas laterales o parabrisas laminados, y/u otras aplicaciones adecuadas.

La Figura 1 es una vista transversal lateral de un artículo recubierto de acuerdo con una realización ilustrativa no limitante de la presente invención. El artículo recubierto incluye el sustrato 1 (por ejemplo, un sustrato de vidrio transparente, verde, bronce o azul-verde con un espesor de aproximadamente 1,0 mm a 10,0 mm, más preferentemente de aproximadamente 2 mm a 6 mm), y un recubrimiento (o sistema de capas) 27 proporcionado sobre el sustrato 1 bien directamente o bien indirectamente. El recubrimiento (o sistema de capas) 27 puede incluir: una capa de óxido de titanio opcional 3 (una capa dieléctrica), una capa de nitruro de silicio 4, que puede ser de Si₃N₄ o de tipo rica en Si (otra capa dieléctrica), una primera capa de contacto inferior 7, que está en contacto y protege a la capa reflectante de IR 9, una primera capa reflectante de infrarrojos (IR) 9 conductora y potencialmente metálica, una primera capa de contacto superior 11, que está en contacto y protege a la capa reflectante de IR 9, una capa dieléctrica 13, otra capa 14 que incluye nitruro de silicio (otra capa dieléctrica), una segunda capa de contacto inferior 17, que está en contacto y protege a la capa reflectante de IR 19, una segunda capa de contacto superior 21, que está en contacto y protege a la capa reflectante de IR 19, una capa dieléctrica 23 y, finalmente, una capa dieléctrica protectora 25. Las capas "de contacto" 7, 11, 17 y 21 están en contacto con al menos una capa reflectante de IR (por ejemplo, una capa que incluye Ag de Ag, una aleación de Ag, o similares). Las capas 3-25 anteriormente mencionadas constituyen un recubrimiento 27 de baja E (es decir, de baja emisividad) que se proporciona sobre un sustrato 1 de vidrio o plástico.

Las capas reflectantes de IR 9 y 19 son preferentemente metálicas y/o conductoras y pueden comprender o consistir esencialmente en plata (Ag), oro, o cualquier otro material reflectante de IR adecuado. Estas capas reflectantes de IR 9, 19 contribuyen a que el recubrimiento 27 tenga una baja E y/o unas buenas características de control solar. La capa o capas reflectantes de IR pueden estar ligeramente oxidadas en determinadas realizaciones de la presente invención.

Una o las dos capas de contacto superiores 11 y 21 pueden incluir o ser de NbCrN_x. De forma sorprendente, se ha descubierto que la adición de Cr al Nb hace que la capa que incluye NbCrN_x resultante (y, por tanto, el artículo recubierto resultante) alcance una excelente durabilidad química y mecánica al igual que un excelente rendimiento térmico. Además, se cree que la nitruración de la capa puede mejorar los valores de ΔE^* tras un tratamiento térmico tal como templado térmico, endurecimiento térmico, o similares. Por ejemplo, el uso de NbCrN_x en una o más de las capas de contacto del recubrimiento puede permitir que el artículo o artículos recubiertos resultantes alcancen al menos uno de los siguientes: (a) una excelente resistencia a la corrosión por soluciones alcalinas tales como de NaOH y ácidos tales como HCl; (b) un buen rendimiento térmico; (c) un buen rendimiento mecánico tal como la resistencia al rayado; y/o (d) bajos valores de ΔE^* (por ejemplo, reflectante lateral del vidrio) tras el tratamiento térmico. Se ha descubierto que el NbCrN_x es sorprendentemente más duradero que el NiCr y que el Nb.

Una o las dos capas de contacto inferiores 7 y 17 pueden incluir o ser de NbCrN_x en determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención. En realizaciones alternativas de la presente invención, una o las dos capas de contacto inferiores 7 y 17 no han de comprender NbCrN_x. En tales realizaciones alternativas, una o las dos capas de contacto inferiores 7 y 17 pueden incluir o ser de NiCr, Nb, NiCrO_x, ZnO_x, ZnAlO_x, Ni, NbCr, Cr o similares. En determinadas realizaciones de la presente invención, también es posible para una de las capas de contacto superiores que incluya o sea de estos materiales alternativos. Así pues, se puede ver que el NbCr no necesita estar nitrurado en todas las realizaciones de la presente invención.

En determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención, la relación Nb:Cr en la capa o capas de contacto que incluyen NbCrN_x puede ser de aproximadamente 0,4 a 90, más preferentemente de 0,75 a 50,0 (es decir, puede haber de aproximadamente 0,75 a 50,0 veces de Nb en la capa en comparación con el Cr en la capa, con respecto al % atómico. En determinadas realizaciones ilustrativas, una capa que comprende NbCr (que puede estar o no nitrurado) puede incluir aproximadamente un 1-70 % atómico de Cr, más preferentemente aproximadamente un 1-30 % atómico de Cr y, más preferentemente, aproximadamente un 3-20 % atómico de Cr. De modo sorprendente, se ha descubierto que el mejor rendimiento térmico se consigue con bajas cantidades de Cr, aunque el Cr era especialmente necesario para la durabilidad. Por ejemplo, la durabilidad es excelente a aproximadamente un 20 % de Cr; mientras que a un 10 % de Cr, la durabilidad aún es buena, pero por debajo de aproximadamente el 10 %, la resistencia a las soluciones alcalinas disminuye con el % de Cr, aunque es todavía visiblemente mejor que la del Nb o el NbN por debajo de aproximadamente un 1-2 % de contenido de Cr. Sin embargo, la estabilidad tras el tratamiento térmico (HT) puede mejorar a medida que aumenta el contenido de Cr. Por tanto, se puede ver que las aleaciones NbCr que se pueden nitrurar en el presente documento son ventajosas en muchos aspectos. En realizaciones, en donde la capa o capas de contacto incluyen o son de NbCrN_x (es decir, un nitruro de NbCr), la relación en la capa del nitrógeno con respecto a la combinación total de Nb y Cr se puede representar, en determinadas realizaciones ilustrativas, por (Nb+Cr)_xN_y, en la que la relación y/x (es decir, la relación del N con respecto a Nb+Cr) es de aproximadamente 0,05 a 0,9, incluso más preferentemente de 0,3 a 0,8, y aún más preferentemente de 0,4 a 0,7. Se ha descubierto que los intervalos de la relación y/x mencionados anteriormente para nitruros de NbCr son particularmente beneficiosos.

Con respecto a la durabilidad mecánica, tal como la resistencia al rayado, en determinadas situaciones, la resistencia al rayado de una capa de contacto/barrera puede no ser tan interesante como la resistencia al rayado del sistema de capas total que tiene una capa dieléctrica o similar en la parte superior. En tales casos, por ejemplo y sin limitación, es deseable para al menos una capa de contacto/barrera que sea compatible con un dieléctrico superpuesto (por ejemplo, que sea una buena capa de nucleación para la capa superpuesta inmediatamente tal como de óxido de estaño o nitruro de silicio) de modo que el dieléctrico superpuesto puede crecer denso y duro. Análogamente, con frecuencia se desea que la capa de contacto/barrera sea compatible con la plata; y materiales tales como NiCr son problemáticos a veces a este respecto. De acuerdo con determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención, la capa o capas de contacto/barrera que comprenden NbCr (ya sea nitrurado o no nitrurado) son compatibles tanto con la plata como con materiales dieléctricos tales como el óxido de estaño y el nitruro de silicio, permitiendo de este modo una buena durabilidad mecánica, tal como la resistencia al rayado, en determinadas realizaciones ilustrativas no limitantes.

Se puede proporcionar la capa o capas dieléctricas 4 y/o 14 que incluyen nitruro de silicio de modo que, entre otras cosas, se mejore la capacidad de tratamiento térmico de los artículos recubiertos (opcional), por ejemplo, tal como el templado térmico o similares. Las capas 4 y/o 14 pueden ser de nitruro de silicio estequiométrico (es decir, Si₃N₄) en determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención. Sin embargo, en otras realizaciones de la presente invención, las capas 4 y/o 14 pueden ser de nitruro de silicio no estequiométrico tal como nitruro de silicio rico en Si. En realizaciones ricas en Si, una o las dos capas 4 y/o 14 de nitruro de silicio potencialmente ricas en Si se pueden caracterizar mediante las capas ricas en Si descritas en el documento US 2002/0064662. Se ha encontrado que el uso de la capa o capas 4 y/o 14 de nitruro de silicio rico en Si permite reducir la turbidez en determinados casos.

La capa dieléctrica 13 actúa como capa de acoplamiento entre las dos mitades del recubrimiento 27, y puede incluir o ser de óxido de estaño en determinadas realizaciones de la presente invención. Sin embargo, se pueden usar otros materiales dieléctricos en su lugar para la capa 13. Las capas dieléctricas 23 y 25 pueden permitir que mejore la resistencia a la intemperie del recubrimiento 27, y se pueden proporcionar también con fines de coloración. En determinadas realizaciones ilustrativas, la capa dieléctrica 23 puede incluir o ser de óxido de estaño (por ejemplo, SnO_2), si bien se pueden usar otros materiales en su lugar. La capa dieléctrica superior 25 puede incluir o ser de nitruro de silicio (por ejemplo, Si_3N_4) en determinadas realizaciones de la presente invención, si bien se pueden usar otros materiales en su lugar. La capa 23 (y/u otras capas en la Fig. 1), al igual que otras capas, se pueden omitir en determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención.

Cabe señalar que las capas que incluyen nitruro de silicio de acuerdo con cualquier realización del presente documento (por ejemplo, 4, 14, y/o 25) se pueden dopar opcionalmente con aproximadamente un 0-20 %, más preferentemente con aproximadamente un 5-10 %, de un material tal como aluminio o acero inoxidable en determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención. Si bien tales materiales conductores se pueden proporcionar en las capas 4, 14, y/o 25 en pequeñas cantidades en ciertos casos, las capas se siguen considerando capas dieléctricas en el presente documento ya que, entre otras cosas, están basadas en óxidos/nitruros y no son muy conductoras, si es que lo son.

Otra capa o capas por debajo o por encima del recubrimiento ilustrado 27 se pueden proporcionar también. Por tanto, aunque el recubrimiento o sistema de capas 27 está "sobre" o "soportado por" un sustrato 1 (directa o indirectamente), se pueden proporcionar otra capa o capas entre ellos. Así pues, por ejemplo, el recubrimiento 27 de la Fig. 1 se puede considerar "sobre" o "soportado por" el sustrato 1 incluso si se proporciona otra capa o capas entre la capa 3 y el sustrato 1. Además, determinadas capas del recubrimiento 27 se pueden eliminar en determinadas realizaciones, mientras que otras se pueden añadir entre las diversas capas, o se pueden separar las diversas capas con otra capa o capas añadidas entre las secciones de separación en otras realizaciones de la presente invención sin alejarse del espíritu general de determinadas realizaciones de la presente invención. Asimismo, los materiales ilustrados en las figuras para las diversas capas y el número de capas ilustrado son solamente con fines ilustrativos, y no son limitantes a menos que se reivindiquen expresamente. A modo de ejemplo, aunque se muestra que la capa dieléctrica 4 es de nitruro de silicio, la presente invención no está limitada al mismo ya que esta capa dieléctrica puede ser de cualquier otro material dieléctrico tal como óxido de titanio, u otro óxido y/o nitruro metálico adecuado. Esto se aplica también a las otras capas dieléctricas.

La Figura 2 ilustra el recubrimiento o sistema de capas 27 que se usa sobre la superficie #2 de una unidad de ventana con IG. Se pueden usar los recubrimientos 27 de acuerdo con cualquier realización del presente documento en unidades con IG tal como se muestra en la Fig. 2. A fin de diferenciar el "interior" de la unidad de ventana con IG del "exterior" de la misma, el sol 29 se presenta esquemáticamente en el exterior. La unidad con IG incluye una lámina o luna de vidrio exterior (es decir, el sustrato 1) y una lámina o luna de vidrio interior 31. Estos dos sustratos de vidrio (por ejemplo, vidrio flotado con un espesor de 1-10 mm) se sellan en sus bordes periféricos mediante un sellante convencional y/o un espaciador 33 y se pueden proporcionar con una tira desecante convencional (no mostrada). Las lunas se pueden retener en un marco de retención para ventanas o puertas convencional. Mediante el sellado de los bordes periféricos de las láminas de vidrio y la sustitución opcional del aire en el espacio (o cámara) aislante 30 por un gas tal como argón, se forma una característica unidad con IG de alto valor aislante. Opcionalmente, el espacio aislante 30 puede estar a una presión inferior a la atmosférica en determinadas realizaciones alternativas (con o sin un gas en el espacio 30), aunque esto, por supuesto, no es necesario en todas las realizaciones. Aunque el lado interior del sustrato 1 se proporciona con el recubrimiento 27 de la Fig. 2, la presente invención no está limitada al mismo (por ejemplo, el recubrimiento 27 se puede proporcionar en cambio sobre la superficie interior del sustrato 31 en otras realizaciones de la presente invención).

Volviendo a la Fig. 1, aunque se pueden usar diversos espesores en diferentes realizaciones de la presente invención, espesores y materiales ilustrativos para las capas respectivas sobre el sustrato de vidrio 1 en la realización de la Fig. 1 son los siguientes, desde el sustrato de vidrio hacia afuera:

Tabla 1 (Ejemplos Materiales/Espesores; Realización de la Fig. 1)

Capa	Intervalo preferente (Å)	Más preferente (Å)	Ejemplo (Å)
TiO_x (capa 3)	0-400 Å	20-150 Å	40 Å
Si_xN_y (capa 4)	0-450 Å	90-200 Å	113 Å
ZnO_x (capa 7)	10-300 Å	40-150 Å	100 Å
Ag (capa 9)	50-250 Å	80-120 Å	95 Å
NbCrN_x (capa 11)	3-100 Å	3-50 Å	12 Å
SnO_2 (capa 13)	0-1000 Å	350-800 Å	483 Å
Si_xN_y (capa 14)	50-450 Å	90-200 Å	113 Å
NbCrN_x (capa 17)	3-100 Å	3-50 Å	15 Å
Ag (capa 19)	50-250 Å	80-220 Å	131 Å
NbCrN_x (capa 21)	3-100 Å	3-50 Å	10 Å

SnO ₂ (capa 23)	0-750 Å	70-200 Å	100 Å
Si ₃ N ₄ (capa 25)	0-750 Å	120-320 Å	226 Å

En determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención, los artículos recubiertos del presente documento pueden tener las siguientes características de baja E (baja emisividad) expuestas en la Tabla 2 cuando se midieron monolíticamente (antes de cualquier HT opcional). Las resistencias laminares (R_s) en el presente documento tienen en cuenta todas las capas reflectantes de IR (por ejemplo, las capas de plata 9, 19) del recubrimiento, a menos que se indique expresamente lo contrario.

Tabla 2: Características Baja E/Solar (Monolítico; pre-HT)

Característica	General	Más preferente
R_s (ohm/cuadrado):	$\leq 20,0$	$\leq 5,0$
En:	$\leq 0,20$	$\leq 0,07$

- 10 En determinadas realizaciones ilustrativas, los artículos recubiertos pueden tener las siguientes características, medidas monolíticamente, por ejemplo, tras el HT:

Tabla 3: Características Baja E/Solar (Monolítico; post-HT)

Característica	General	Más preferente
R_s (ohm/cuadrado):	≤ 18	$\leq 4,5$
En:	$\leq 0,18$	$\leq 0,06$

- 15 En determinadas realizaciones ilustrativas, el recubrimiento puede tener una resistencia laminar (R_s) inferior o igual a 3,0 ohm/cuadrado, y/o una emisividad normal inferior o igual a 0,04 (antes o después del HT).

Además, los artículos recubiertos que comprenden los recubrimientos 27 de acuerdo con determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención pueden tener las siguientes características ópticas (por ejemplo, cuando se proporciona el recubrimiento o recubrimientos sobre un sustrato de vidrio de sílice-cal-sosa transparente con un espesor de 1 a 10 mm) (con HT o sin HT). En la Tabla 4, todos los parámetros se han de medir monolíticamente (incluso aunque estos se puedan usar finalmente en unidades con IG, ventanas laminadas, o similares), a menos que se indique lo contrario. En la Tabla 4 siguiente, R_gY es la reflexión visible desde el lado del vidrio (g, *glass*) del artículo monolítico, mientras que R_fY es la reflexión visible desde el lado del artículo monolítico sobre el que se localiza el recubrimiento/película (f, *film*) (es decir, el recubrimiento 27). Cabe señalar que las características de SHGC, SC, TS y transmisión ultravioleta han de estar en el contexto de una unidad con IG (no monolítico como el resto de los datos de la Tabla 4).

Tabla 4: Características ópticas ilustrativas

Característica	General	Más preferente
T_{vis} (o T_Y)(III. C, 2 grados):	$\geq 10 \%$	$\geq 70 \%$
R_gY (III. C, 2 grados):	$\leq 20 \%$	$\leq 15 \%$
R_fY (III. C, 2 grados):	$\leq 20 \%$	$\leq 15 \%$
$T_{ultravioleta}$ (IG):	$\leq 50 \%$	$\leq 45 \%$
SHGC (superficie #2) (IG):	$\leq 0,55$	$\leq 0,50$
SC (#2) (IG):	$\leq 0,60$	$\leq 0,55$
TS % (IG):	$\leq 45 \%$	$\leq 43 \%$

La Figura 3 ilustra un artículo recubierto de acuerdo con otra realización ilustrativa de la presente invención. El artículo recubierto de la Fig. 3 representa un apilamiento con una sola capa de plata mientras que el artículo recubierto de la Fig. 1 representa un apilamiento con dos capas de plata. El recubrimiento de la Fig. 3 es similar al de la Fig. 1 en cuanto que incluye una capa dieléctrica 4 (por ejemplo, nitruro de silicio o algún otro dieléctrico tal como un óxido metálico y/o nitruro metálico), una capa de contacto inferior 7 (por ejemplo, que incluye o es de NbCr, NbCrO_x, NbCrN_x, NiCr, Nb, NiCrO_x, ZnO_x, ZnAlO_x, Ni, Cr y/o similares), una capa reflectante de IR 9 (por ejemplo, que incluye o es de Ag, Au o similares), una capa de contacto superior 11 que comprende NbCrN_x, y una capa dieléctrica superior 25 (por ejemplo, de nitruro de silicio o algún otro dieléctrico tal como un óxido metálico y/o nitruro metálico) descrito anteriormente. Las otras capas de la realización de la Fig. 1 no es necesario usarlas en la realización de la Fig. 3. Como con todas las otras realizaciones del presente documento, el artículo recubierto mostrado en la Fig. 3 se puede usar en cualquier contexto adecuado que incluye, si bien no se limita a los mismos, unidades de ventana con IG, unidades de ventana laminada, unidades de ventana monolítica, o similares.

La realización de la Fig. 3 se proporciona con el fin de ilustrar el uso de una capa o capas que incluyen NbCr, que puede estar nitrurado en determinadas realizaciones de la presente invención, en un recubrimiento con una única capa reflectante de IR. Los materiales y el número de capas en la Fig. 3 no se pretende que estén limitados sino que, por el contrario, se proporcionan con fines ilustrativos solamente. Se pueden proporcionar y/u omitir otras capas y/o materiales a partir de la realización de la Fig. 3.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se han de formar mediante pulverización iónica y se proporcionan con fines ilustrativos solamente, y no se pretende que sean limitantes.

5

EJEMPLO 1

En el ejemplo 1, una capa de NbCr nitrurado (es decir, NbCrN_x) se depositó mediante pulverización iónica usando una potencia de 1,0 kW, un voltaje de 465 V, una velocidad lineal de 83,82 centímetros por minuto (33 pulgadas por minuto) (dos pases), un flujo de gas argón (Ar) de 30 sccm y un flujo de gas nitrógeno (N) de 15 sccm (usando un dispositivo de recubrimiento de laboratorio ILS). Después de dos pases, se obtuvo una capa de NbCrN_x con un espesor de aproximadamente 230 Å. Esta puede ser demasiado gruesa para una capa de contacto, pero se puede usar adecuadamente para una capa reflectante de IR en un recubrimiento de control solar. Este ejemplo se proporciona meramente como un ejemplo de cómo depositar y formar una capa de NbCr nitrurado, y se pueden depositar capas más finas aumentando simplemente la velocidad lineal, reduciendo el número de pases y/o similares. Detalles adicionales relativos a las capas que incluyen NbCr nitrurado de acuerdo con tales realizaciones se describen en la solicitud de patente en Estados Unidos con n.º de serie 10/370 060, presentada el 21 de febrero de 2003.

EJEMPLO 2

En el ejemplo 2, una capa de NbCr nitrurado (es decir, NbCrN_x) se depositó mediante pulverización iónica usando una potencia de 1,0 kW, un voltaje de 444 V, una velocidad lineal de 76,2 centímetros por minuto (30 pulgadas por minuto) (dos pases), un flujo de gas argón (Ar) de 30 sccm y un flujo de gas nitrógeno (N) de 12 sccm (usando un dispositivo de recubrimiento de laboratorio ILLS). Después de dos pases, se obtuvo una capa de NbCrN_x con un espesor de aproximadamente 240 Å. Esta puede ser nuevamente demasiado gruesa para una capa de contacto, pero se puede usar adecuadamente para una capa reflectante de IR en un recubrimiento de control solar. Este ejemplo se proporciona meramente como otro ejemplo de cómo depositar y formar una capa de NbCr nitrurado, y se pueden depositar capas más finas aumentando simplemente la velocidad lineal, reduciendo el número de pases y/o similares, como apreciarán los expertos en la materia.

EJEMPLO 3

En el Ejemplo 3 hipotético, se expone a continuación un apilamiento de capas enumerando las capas del apilamiento desde el sustrato de vidrio hacia afuera:

Tabla 5: Apilamiento de capas para el Ejemplo 3

Capa	Espesor
Sustrato de vidrio	aproximadamente de 3 a 3,4 mm
TiO _x	40 Å
Si _x N _y	113 Å
ZnAlO _x	100 Å
Ag	95 Å
NbCrN _x	15 Å
SnO ₂	483 Å
Si _x N _y	113 Å
NbCrN _x	15 Å
Ag	131 Å
NbCrN _x	15 Å
SnO ₂	100 Å
Si ₃ N ₄	226 Å

Se expone seguidamente un ejemplo de un proceso que se puede usar para formar el artículo recubierto del Ejemplo 3. Para este proceso hipotético, los flujos de gases (argón (Ar), oxígeno (O), y nitrógeno (N)) en la tabla siguiente son en unidades de ml/minuto, e incluyen el gas de ajuste y el gas introducido a través del principal. El ajuste de λ en el dispositivo de recubrimiento mediante pulverización iónica es en unidades de mV y, como apreciarán los expertos en la materia, es indicativo de la presión parcial del gas que se está usando en la cámara del dispositivo de pulverización iónica (es decir, un ajuste menor de λ indica una mayor presión parcial del gas oxígeno). Así, por ejemplo, un ajuste menor de λ en el caso de depositar una capa de ZnAlO significaría una mayor presión parcial del gas oxígeno lo que, a su vez, significaría una capa de ZnAlO menos metálica (más oxidada). La velocidad lineal podría ser de aproximadamente 5 m/min. Las presiones son en unidades de Pa (mbar $\times 10^{-3}$). Las dianas de silicio (Si) y, por tanto, las capas de nitruro de silicio, se dopan con aproximadamente un 10 % de aluminio (Al), de modo que se indican como dianas de SiAl. Las dianas de Zn se dopan también de una forma similar con Al, de modo que se indican como dianas de ZnAl. Cabe señalar en la Tabla 6 que las dianas usadas en la pulverización iónica de las capas que comprenden nitruros de niobio y cromo incluyen o son de Nb y Cr.

Tabla 6: Ejemplo de proceso de pulverización iónica para el Ejemplo 3

Cátodo	Diana	Potencia (kW)	Ar	O	N	Ajuste de λ	Presión (Pa (mbar x 10 ⁻³))
C11	Ti	34,6	350	21,6	0	n/d	0,365 (3,65)
C12	Ti	35,4	350	4,56	0	n/d	0,456 (4,56)
C15	SiAl	52,2	250	0	305	n/d	0,438 (4,38)
C24	ZnAl	43	250	556	0	175	0,507 (5,07)
C32-a	Ag	3,1	250	0	0	0	0,369 (3,69)
C32-b	Ag	3,2	n/d	0	0	0	n/d
C33	NbCr	10,0	250	0	200	0	0,307 (3,07)
C41	Sn	46,8	200	651	75	171,4	0,530 (5,30)
C42	Sn	44,2	200	651	75	171,4	0,668 (6,68)
C43	Sn	45,2	200	651	75	171,4	0,640 (6,40)
C44	Sn	49,9	200	651	75	171,4	0,669 (6,69)
C45	Sn	39,8	200	651	75	171,4	0,517 (5,17)
C52	SiAl	51,5	250	0	322	n/d	0,411 (4,11)
C55	NbCr	10,0	250	0	200	n/d	0,437 (4,37)
C62-a	Ag	4,5	250	0	0	n/d	0,343 (3,43)
C62-b	Ag	4,6	n/d	0	0	n/d	n/d
C64	NbCr	10,0	250	0	200	n/d	0,423 (4,23)
C71	Sn	41,9	200	765	75	172	0,529 (5,29)
C73	SiAl	54,6	225	0	430	n/d	0,393 (3,93)
C74	SiAl	53,3	225	0	430	n/d	0,586 (5,86)
C75	SiAl	54,4	225	0	430	n/d	0,252 (2,52)

Se puede observar a partir de los Ejemplos anteriores que las capas que comprenden nitruros de NbCr se depositan en forma de nitruros usando gas nitrógeno durante sus respectivos procesos de deposición mediante pulverización iónica. Así pues, de acuerdo con determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención, tales capas de contacto que comprenden NbCrN_x están nitruadas esencialmente de modo uniforme a lo largo de sus respectivos espesores, antes y/o después de cualquier tratamiento térmico opcional. En otras palabras, una o más de las capas de contacto que comprenden NbCrN_x están nitruadas hasta el mismo grado a lo largo de sus respectivos espesores, +/- aproximadamente un 20 %, más preferentemente +/- 10 %.

Los artículos recubiertos se pueden tratar o no térmicamente (por ejemplo, se pueden someter a endurecimiento térmico, curado térmico y/o templado térmico) en diferentes realizaciones de la presente invención.

Determinados términos se usan prevalentemente en la técnica del recubrimiento de vidrio, particularmente cuando se definen las propiedades y características de control solar de vidrios recubiertos. Tales términos se usan en el presente documento de acuerdo con sus significados bien conocidos. Para una discusión detallada de los significados de ejemplo, véase la solicitud de patente en Estados Unidos con n.º de serie 10/400 080, presentada el 27 de marzo de 2003.

Aunque la invención se ha descrito en conexión con lo que se considera actualmente que es la realización más práctica y preferente, se ha de entender que la invención no se debe limitar a la realización divulgada sino que, por el contrario, se pretende que cubra varias modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas dentro del espíritu y el alcance de las reivindicaciones adjuntas. Por ejemplo, y sin limitación, las capas que incluyen NbCr del presente documento pueden estar oxidadas en ciertos casos ilustrativos.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo recubierto que incluye un sistema de capas soportado por un sustrato, comprendiendo el sistema de capas:
5 al menos una primera y segunda capas dieléctricas;
al menos una capa reflectante de infrarrojos (IR), que comprende plata localizada entre al menos la primera y la segunda capas dieléctricas; una capa que comprende un nitrato de niobio y cromo localizada de manera adyacente a la capa reflectante de IR y en contacto con la misma.
10
2. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende el nitrato de niobio y cromo está nitrurada esencialmente de modo uniforme a lo largo de todo el espesor de la misma.
3. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende el nitrato de niobio y cromo está nitrurada en el mismo grado, +/- 20 % o inferior, a lo largo de todo el espesor de la misma.
15
4. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que cada una de las capas dieléctricas comprende al menos uno de un nitrato y de un óxido metálico y en donde la capa que comprende el nitrato de niobio y de cromo está localizada de manera inmediatamente adyacente a una de las capas dieléctricas, que comprende un óxido metálico, y en contacto con la misma.
20
5. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que al menos una de las primera y segunda capas dieléctricas comprende nitrato de silicio.
- 25 6. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que cada una de las primera y segunda capas dieléctricas comprende nitrato de silicio dopado con aluminio y/o acero inoxidable.
7. El artículo recubierto de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente otra capa que comprende un nitrato de niobio y cromo, en donde la capa reflectante de IR, que comprende plata, está intercalada entre cada una de las respectivas capas y en contacto con las mismas, que comprenden nitratos de niobio y cromo.
30
8. El artículo recubierto de la reivindicación 1, comprendiendo el artículo recubierto una unidad de ventana con IG.
9. El artículo recubierto de la reivindicación 1, estando el artículo recubierto tratado térmicamente.
35
10. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende el nitrato de niobio y cromo comprende un 1-30 % atómico de Cr.
11. El artículo recubierto de la reivindicación 10, en el que la capa que comprende el nitrato de niobio y cromo comprende aproximadamente un 3-20 % atómico de Cr.
40
12. El artículo recubierto de la reivindicación 1, teniendo el artículo recubierto una transmisión visible de al menos un 10 %.
- 45 13. El artículo recubierto de la reivindicación 1, teniendo el artículo recubierto una transmisión visible de al menos un 70 %.
14. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el sistema de capas tiene una resistencia laminar inferior o igual a 20 ohmios/cuadrado, antes y/o después del tratamiento térmico.
50
15. Un artículo recubierto que tiene una transmisión visible de al menos un 10 % y que incluye un recubrimiento multicapa soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el recubrimiento:
al menos una capa reflectante de IR;
55 una capa de contacto que comprende niobio y cromo localizada de manera inmediatamente adyacente a la capa reflectante de IR y en contacto con la misma;
y en el que la capa de contacto que comprende niobio y cromo incluye un 1-30 % atómico de Cr, estando nitrurada la capa de contacto que comprende niobio y cromo.
- 60 16. El artículo recubierto de la reivindicación 15, en el que la capa de contacto que comprende niobio y cromo incluye aproximadamente un 3-20 % atómico de Cr.
17. El artículo recubierto de la reivindicación 15, en el que la capa de contacto está nitrurada y comprende $(Nb+Cr)_xN_y$, siendo la relación y/x (la relación de N con respecto a Nb+Cr) de 0,2 a 0,9.
65
18. El artículo recubierto de la reivindicación 17, en el que la relación y/x es de 0,3 a 0,8.

19. El artículo recubierto de la reivindicación 18, en el que la relación y/x es de 0,4 a 0,7.

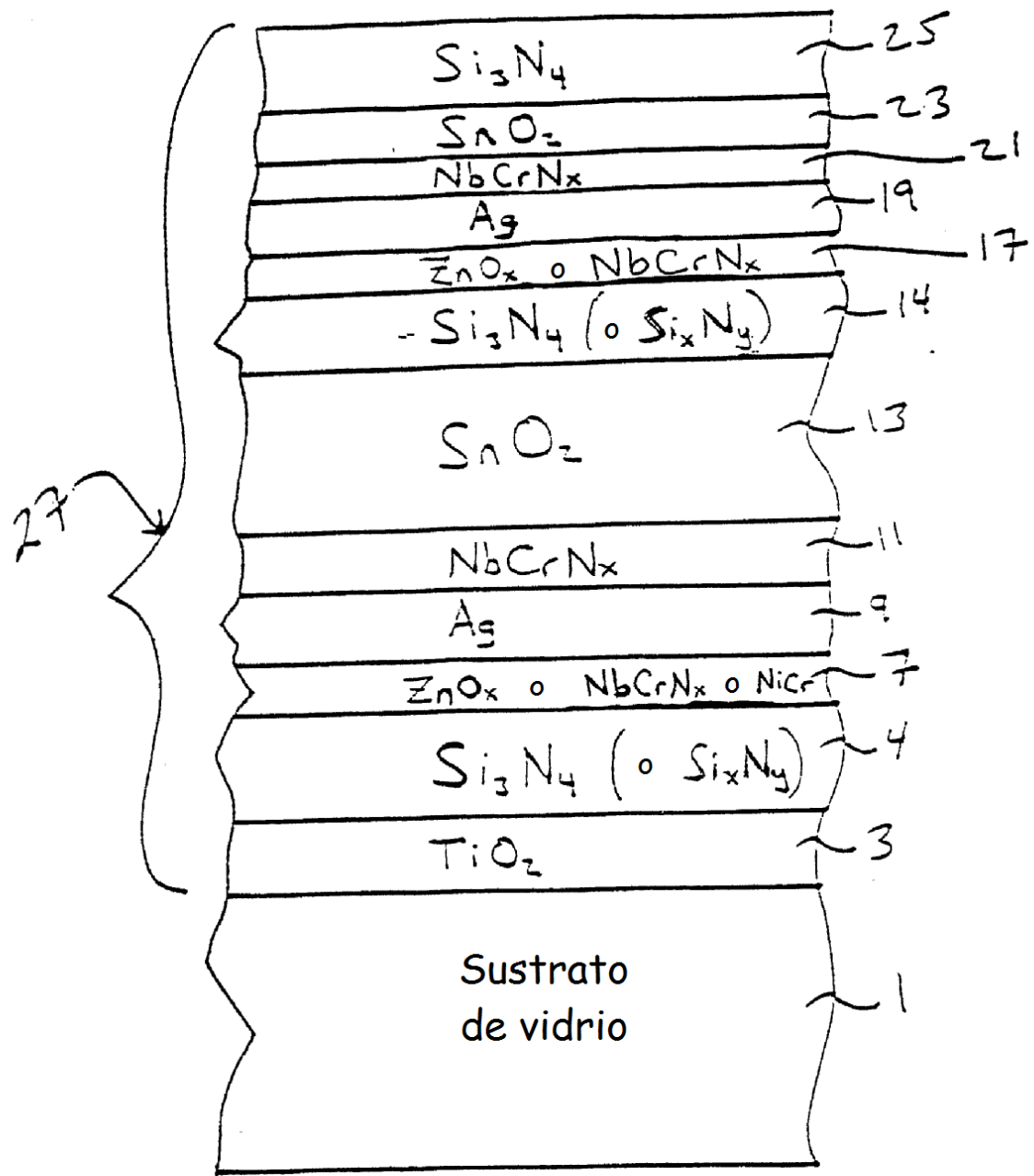


Fig. 1

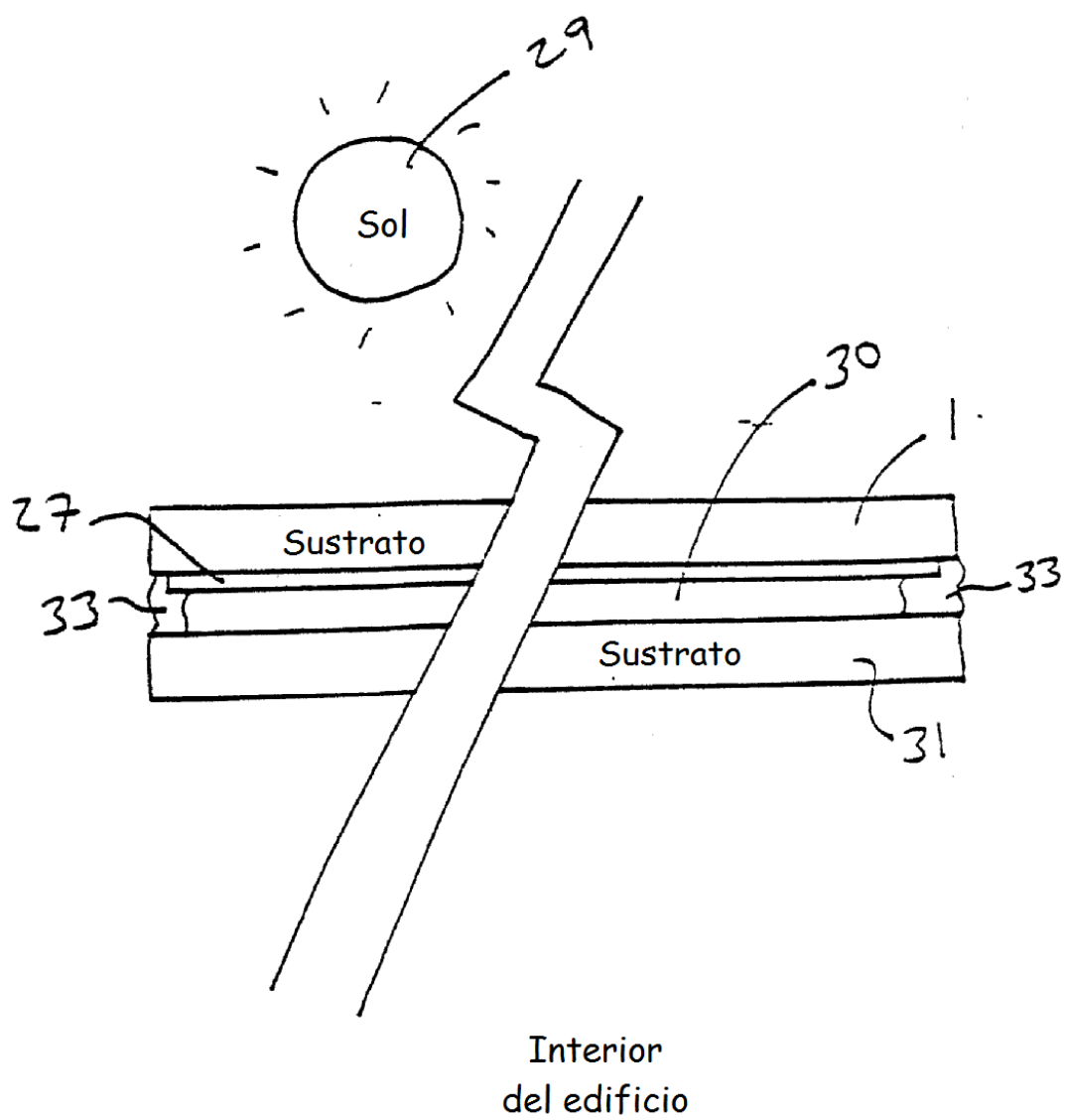


Fig. 2

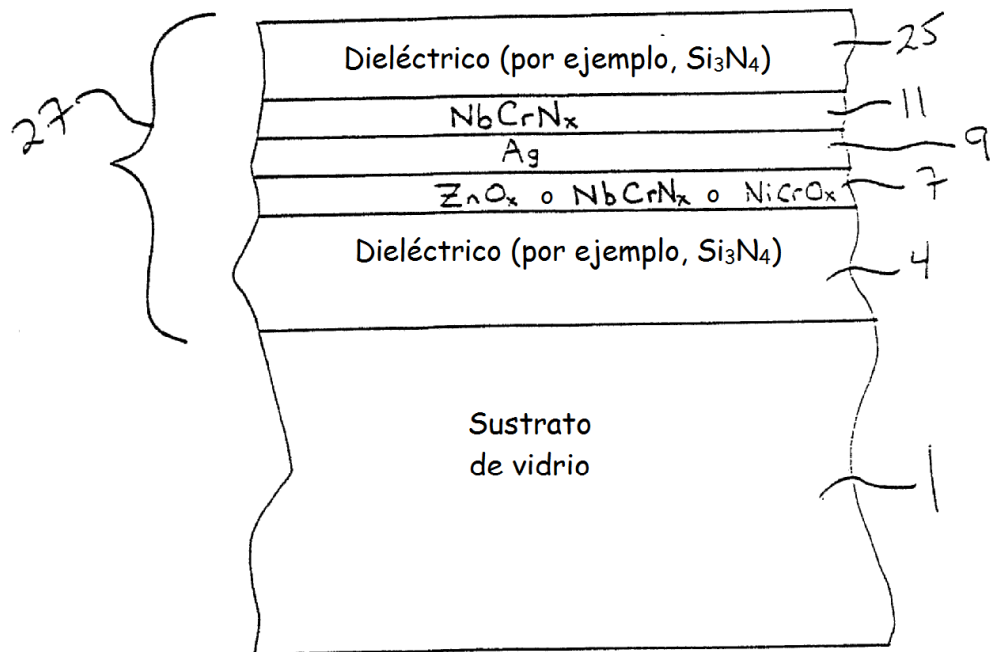


Fig. 3