

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 808**

51 Int. Cl.:

<b>B32B 17/10</b>	(2006.01)	<b>C23C 14/08</b>	(2006.01)
<b>C03C 17/38</b>	(2006.01)		
<b>C03C 17/42</b>	(2006.01)		
<b>C23C 14/34</b>	(2006.01)		
<b>C23C 14/58</b>	(2006.01)		
<b>G02B 1/111</b>	(2015.01)		
<b>G02B 5/08</b>	(2006.01)		
<b>G02B 5/20</b>	(2006.01)		
<b>C03C 17/36</b>	(2006.01)		
<b>C03C 17/34</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2003 PCT/US2003/12671**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2003 WO03091471**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2003 E 03733884 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 1509481**

54 Título: **Artículos recubiertos de un recubrimiento protector**

30 Prioridad:

**25.04.2002 US 133805**  
**09.05.2002 US 379093 P**  
**25.03.2003 US 397001**  
**24.04.2003 US 422094**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.07.2017**

73 Titular/es:

**VITRO, S.A.B. DE C.V. (100.0%)**  
**Av. Ricardo Margain Zozaya No. 400, Col. Valle del Campestre, San Pedro Garza Garcia**  
**Nuevo León, México 66265, MX**

72 Inventor/es:

**BUHAY, HARRY;**  
**FINLEY, JAMES J.;**  
**THIEL, JAMES P. y**  
**LEHAN, JOHN P.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 625 808 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

Artículos recubiertos de un recubrimiento protector

5 **1. Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

10 Esta invención se refiere en general a artículos recubiertos que tienen un recubrimiento protector, por ejemplo, transparencias automotrices recubiertas.

**2. Descripción de la tecnología disponible actualmente**

15 Se sabe cómo reducir la acumulación de calor en el interior de un vehículo proporcionando un parabrisas laminado que tiene dos capas de vidrio con un recubrimiento de control solar de atenuación de infrarrojos (IR) o ultravioleta (UV) posicionado entre las capas. Las capas protegen el recubrimiento de control solar de daños mecánicos y/o químicos. Estos parabrisas convencionales generalmente se fabrican mediante la conformación y el recocido de dos "blancos" de vidrio plano (uno de los cuales tiene el recubrimiento de control solar depositado sobre el mismo) para formar dos capas de vidrio recocidas conformadas y, a continuación, fijando las capas de vidrio juntas con una intercapa plástica. Debido a que los recubrimientos convencionales de control solar incluyen capas metálicas que reflejan el calor, los blancos de vidrio normalmente se calientan y se conforman como "dobletes", es decir, los blancos se colocan uno encima de otro durante el calentamiento y conformado con el recubrimiento funcional intercalado entre los blancos de vidrio para evitar el calentamiento y la refrigeración irregulares, lo que puede afectar la forma final de las capas. Ejemplos de parabrisas para automóviles laminados y métodos para la fabricación de los mismos se describen en las patentes de Estados Unidos n.º 4.820.902; 5.028.759; y 5.653.903.

25 La capacidad de calentamiento del doblete generalmente está limitada por la capacidad del recubrimiento funcional para resistir el tratamiento térmico sin degradación adversa. Por "capacidad de calentamiento" se entiende la temperatura máxima y/o tiempo máximo a una temperatura particular a la cual el sustrato recubierto se puede calentar sin degradación del recubrimiento funcional. Dicha degradación puede afectar a las propiedades físicas y/u ópticas del recubrimiento, tal como la reflexión y/o transmisión de energía solar. Dicha degradación puede ser causada, por ejemplo, por la oxidación de varias capas que contienen metal en el recubrimiento funcional. Por ejemplo, los recubrimientos funcionales que contienen capas metálicas pueden ser sensibles al oxígeno en el sentido de que puede haber algún cambio, por ejemplo, una disminución, en las propiedades de control óptico y/o solar del recubrimiento funcional cuando el sustrato recubierto es tratado térmicamente, tal como por calentamiento, plegado, recocido o templado, para su uso en una transparencia o en una ventana o panel de visión de vehículos de motor, o para su uso en ventanas residenciales o comerciales, paneles, puertas o electrodomésticos.

40 También sería ventajoso proporcionar un recubrimiento de control solar sobre otras transparencias para automóviles, tales como luces de posición, luces traseras, techos solares, techos corredizos, etc. Sin embargo, los procesos de fabricación de parabrisas laminados no se adaptan fácilmente a la fabricación de otros tipos de transparencias para automóviles laminadas y/o no laminadas. Por ejemplo, las luces de posición de automóvil convencionales usualmente se fabrican a partir de un único blanco de vidrio que se calienta, se moldea y se atempera individualmente hasta una curvatura deseada dictada por las dimensiones de la abertura del vehículo en la que se instalará la luz de posición. Un problema que se plantea al fabricar las luces de posición que no se encuentran cuando se fabrican parabrisas es el problema de calentar individualmente los blancos de vidrio que tienen un recubrimiento de control solar que refleja el calor. Para solucionar este problema, el documento W002/40418 describe, por ejemplo, un método para fabricar un sustrato recubierto que incluye proporcionar un sustrato que tiene un recubrimiento funcional con un primer valor de emisividad; depositar un material de recubrimiento que tiene un segundo valor de emisividad sobre al menos una porción del recubrimiento funcional antes de calentar para proporcionar una pila de recubrimiento que tiene un valor de emisividad superior al valor de emisividad del recubrimiento funcional; y calentar el sustrato recubierto.

55 Además, si la luz de posición está colocada de modo que el recubrimiento se encuentre sobre la superficie de la luz de posición orientada hacia fuera al vehículo (la superficie exterior), el recubrimiento es susceptible de daño mecánico por los objetos que golpean el recubrimiento y por el daño químico de los ácidos de la lluvia o los detergentes de lavado de coches. Si el recubrimiento se encuentra sobre la superficie de la luz de posición orientada hacia el interior del vehículo (la superficie interior), el recubrimiento es susceptible de daños mecánicos al ser tocado por los ocupantes del vehículo o al subirse y bajarse en el canal de ventana y de daños mecánicos químicos por contacto con limpiadores de vidrio convencionales. Además, si el recubrimiento es un recubrimiento de baja emisividad, puede promover un efecto invernadero atrapando calor dentro del vehículo.

60 Aunque se sabe cómo reducir el daño químico o la corrosión a un recubrimiento por sobrecubrimiento con un material químicamente resistente, estas cubiertas normalmente se aplican lo más delgadas posible para no afectar negativamente a las características ópticas (por ejemplo, color, reflectancia y transmitancia) del recubrimiento subyacente y para no aumentar significativamente la emisividad del recubrimiento subyacente. Dichos recubrimientos delgados normalmente no cumplen con los requisitos de durabilidad para el transporte, procesamiento o uso final de

transparencias automotrices recubiertas convencionales, que se dañan fácilmente y están continuamente expuestas al medio ambiente. Adicionalmente, dichos recubrimientos delgados no aliviarían el problema del efecto invernadero descrito anteriormente. Ejemplos de recubrimientos convencionales se describen en las patentes de Estados Unidos n.º 4.716.086; 4.786.563; 5.425.861; 5.344.718; 5.376.455; 5.584.902; y 5.532.180.

5 Por lo tanto, sería ventajoso proporcionar un método para fabricar un artículo, por ejemplo, una transparencia para automoción laminada o no laminada, o panel o lámina que tenga un recubrimiento funcional que reduzca o elimine al menos algunos de los problemas descritos anteriormente.

## 10 Sumario de la invención

Un artículo de la invención comprende un sustrato de vidrio y un recubrimiento funcional que tiene una emisividad inferior a 0,4, tal como, pero no limitado a, un recubrimiento funcional dieléctrico reflectante infrarrojo solar depositado sobre al menos una parte del sustrato. Se deposita un recubrimiento protector sobre al menos una porción del recubrimiento funcional. El recubrimiento funcional y el recubrimiento protector definen un apilamiento de recubrimiento. El recubrimiento protector proporciona a la pila de recubrimiento una emisividad que se incrementa en el 10 al 3000 % en comparación con el recubrimiento funcional solo. El recubrimiento protector tiene un espesor en el intervalo de más de 10 nm (100 Å) a menos de o igual a 10 µm y tiene un índice de refracción en el intervalo de 1,4 a 2, tal como, pero no limitado a, de 1,4 a 1,8. El recubrimiento protector comprende una primera capa formada sobre al menos una parte del recubrimiento funcional y una segunda capa formada sobre al menos una porción de la primera capa. La primera capa tiene un espesor en el intervalo de 5 nm (50 Å) a 25 nm (250 Å) y comprende del 50 % en peso al 100 % en peso de alúmina y del 50 % en peso al 0 % en peso de sílice y la segunda capa tiene un espesor en el intervalo de 5 nm (50 Å) a 200 nm (2.000 Å) y comprende del 50 % en peso al 100 % en peso de sílice y del 50 % en peso al 0 % en peso de alúmina.

## 25 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista lateral, en sección (no a escala) de una parte del borde de una transparencia laminada de automóvil, por ejemplo, una luz de posición que incorpora característica de la invención;

30 La Figura 2 es una vista parcialmente partida en perspectiva de un aparato (con porciones retiradas para mayor claridad) para producir los blancos de vidrio G (recubiertos o no recubiertos) en la práctica de la invención;

La Figura 3 es una vista lateral, en sección (no a escala) de una parte de un artículo monolítico que incorpora características de la invención;

35 La Figura 4 es un gráfico que muestra los resultados de la prueba de abrasión de Taber para sustratos que tienen un recubrimiento protector en comparación con sustratos sin el recubrimiento protector;

La Figura 5 es un gráfico de la turbidez media para los sustratos seleccionados de la Figura 4;

La Figura 6 es un gráfico del valor de emisividad frente al espesor del recubrimiento para sustratos que tienen un recubrimiento protector;

40 La Figura 7 es un gráfico que muestra los resultados de la prueba de abrasión de Taber para sustratos que tienen un recubrimiento protector;

La Figura 8 es un gráfico de barras que muestra los efectos del tratamiento térmico y del espesor del recubrimiento sobre la abrasión de Taber para sustratos recubiertos que tienen un recubrimiento protector; y

45 La Figura 9 es un gráfico que muestra el cambio en la transmitancia de la luz visible ( $L_{ta}$ ) después del calentamiento para un sustrato recubierto funcionalmente que tiene un recubrimiento protector (barrera) (Línea A) y para un sustrato recubierto funcionalmente sin el recubrimiento protector (barrera) (Línea B). El descenso en la pendiente de la Línea B indica una disminución en el rendimiento del sustrato recubierto no protector en comparación con el sustrato recubierto protector bajo las mismas condiciones de calentamiento.

## 50 Descripción de las formas de realización preferidas

Como se usa en el presente documento, términos espaciales o direccionales, tales como "izquierda", "derecha", "interior", "exterior", "encima", "debajo", "arriba", "abajo" y similares, se refieren a la invención como se muestra en las figuras del dibujo. Sin embargo, debe entenderse que la invención puede asumir diversas orientaciones alternativas y, en consecuencia, dichos términos no deben considerarse limitantes. Además, tal como se usa en el presente documento, todos los números que expresan dimensiones, características físicas, parámetros de procesamiento, cantidades de ingredientes, condiciones de reacción y similares, usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones debe entenderse que están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los valores numéricos expuestos en la siguiente memoria y reivindicaciones pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se busca obtener por la presente invención. Por lo menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada valor numérico debe ser interpretado al menos a la luz del número de dígitos significativos reportados y aplicando técnicas de redondeo ordinarias. Además, se debe entender que todos los intervalos descritos en la presente invención abarcan los valores inicial y final del intervalo y todas y cada uno de los subintervalos subsumidas en el mismo. Por ejemplo, debe considerarse que un intervalo de "1 a 10" incluye todos y cada uno de los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10; es decir, todos los subintervalos que comienzan con un valor mínimo de 1 o más y que terminan con un valor máximo de 10 o menos, por ejemplo, de 5,5

a 10. Los términos sustrato "plano" o "sustancialmente plano" se refieren a un sustrato en forma sustancialmente plana; es decir, un sustrato que se encuentra principalmente en un solo plano geométrico, sustrato que, tal como sería entendido por un experto en la técnica, puede incluir ligeras curvas, proyecciones o depresiones en el mismo. Además, tal como se usa en la presente memoria, los términos "formados sobre", "depositados sobre" o "proporcionados sobre" significan formados, depositados o proporcionados sobre, pero no necesariamente, en contacto con la superficie. Por ejemplo, una capa de recubrimiento "formada sobre" un sustrato no excluye la presencia de una o más capas de recubrimiento o películas de la misma composición o de composición diferente situadas entre la capa de recubrimiento formada y el sustrato. Por ejemplo, el sustrato puede incluir un recubrimiento convencional tal como los conocidos en la técnica para revestir sustratos. Como se usa en la presente memoria, los términos "polímero" o "polimérico" se refieren a oligómeros, homopolímeros, copolímeros y terpolímeros, por ejemplo, polímeros formados a partir de dos o más tipos de monómeros o polímeros.

Como se apreciará a partir de la siguiente descripción, el recubrimiento protector (por ejemplo, barrera) de la invención se puede utilizar para fabricar artículos laminados y no laminados, por ejemplo, de sustrato único. Como se apreciará a partir de la siguiente descripción, el recubrimiento protector o de barrera de la invención se puede utilizar para fabricar artículos laminados y no laminados, por ejemplo, de una sola capa. Por "recubrimiento protector" o "recubrimiento de barrera" se entiende una película, capa o recubrimiento formado a partir de un material protector o de barrera y con un espesor suficiente para limitar la transmisión de gases que contienen oxígeno a través del recubrimiento. Por "material protector" o "material de barrera" se entiende un material que tiene una baja permeabilidad a los gases que contienen oxígeno, tales como el aire o el vapor de agua. El material puede presentar una alta resistencia al paso de oxígeno o aire o vapor de agua a través del material. Un material de barrera más adecuado tiene un agrietamiento limitado cuando está en forma de recubrimiento en las condiciones de la invención y es sustancialmente estable al oxígeno en dichas condiciones. Como apreciará un experto en la técnica de recubrimiento, la penetración a través de un material es una función del espesor del material. El recubrimiento de barrera de la presente invención presenta una combinación de resistencia relativamente alta tanto al aire como al vapor de agua, pero algunas aplicaciones no requieren resistencia a ambos. Por lo tanto, una baja permeabilidad al aire o al vapor de agua es suficiente para calificar el recubrimiento como "recubrimiento de barrera". Las realizaciones de los recubrimientos de barrera de la presente invención, destinados principalmente como barreras de oxígeno, pueden presentar una permeabilidad al oxígeno de menos de aproximadamente 1,5, tal como menos de aproximadamente 1,0, tal como menos de aproximadamente 0,5, medida en centímetros cúbicos de oxígeno gaseoso que penetra una muestra de 25,4 mm (1 milésima de pulgada) de espesor, 645 cm<sup>2</sup> (100 pulgadas cuadradas) durante un período de 24 horas bajo un diferencial de presión parcial de oxígeno de una atmósfera a 23 °C ya una humedad relativa de cero. El recubrimiento de barrera puede ser estable a los gases que contienen oxígeno, de manera que el recubrimiento puede soportar el acondicionamiento, tal como calentamiento a curvatura, hundimiento, templado o recocido, con un mínimo de cambio, si lo hay, en sus propiedades de barrera al oxígeno de las que existían antes de la etapa de acondicionamiento.

Para el uso con artículos laminados, el recubrimiento protector generalmente puede ser más delgado que para los artículos no laminados. En primer lugar se describirán los componentes estructurales y un método de fabricación de un artículo laminado a modo de ejemplo de la invención y, a continuación, se describirá un artículo monolítico a modo de ejemplo de la invención. Por "monolítico" se entiende que tiene un solo soporte estructural o miembro estructural, por ejemplo, que tiene un único sustrato. En la siguiente descripción, el artículo a modo de ejemplo (laminado o monolítico) se describe como luz de posición de automóvil. Sin embargo, la invención no se limita a luces de posición para automóviles sino que puede usarse con cualquier artículo, tales como, pero no limitado a, unidades de vidrio aislante, ventanas laminadas residenciales o comerciales (por ejemplo, claraboyas) o transparencias para tierra, aire, vehículos sobre el agua y submarinos, por ejemplo, parabrisas, luces traseras, techos solares o corredizos, solo por nombrar algunos artículos.

La Figura 1 ilustra un artículo laminado en forma de una luz de posición 10 que incorpora características de la invención. La luz de posición laminada 10 incluye un primer sustrato o capa 12 que tiene una superficie principal exterior 13 y una superficie principal interior 14. Por "capa" se entiende un sustrato que se ha doblado hasta una forma o curvatura deseada y/o se ha tratado térmicamente, tal como por recocido o templado. Un recubrimiento funcional 16 se puede formar sobre, por ejemplo, al menos una porción, preferentemente la totalidad, de la superficie principal interior 14 de cualquier manera convencional, tal como, pero no limitado a, deposición química en fase de vapor, deposición por vaporización por pulverización por magnetrón, pirólisis por pulverización, solo para nombrar unos pocos. Como se describirá con más detalle, se puede formar una barrera o recubrimiento protector 17 de la invención, por ejemplo, sobre al menos una parte, preferentemente sobre todo el recubrimiento funcional 16 y ayuda no solo a aumentar la durabilidad mecánica y química, sino que también proporciona características de calentamiento mejoradas para doblar y/o conformar el blanco sobre el que se deposita. Una capa polimérica 18 puede estar situada entre la primera capa 12 y un segundo sustrato o capa 20 que tiene una superficie principal interior 22 y una superficie principal exterior 23. En una realización no limitante, la superficie principal exterior 23 puede estar orientada hacia el exterior del vehículo y la superficie principal exterior 13 puede estar orientada hacia el interior del vehículo. Un sellante de borde convencional 26 se puede aplicar al perímetro de la luz de posición laminada 10 durante y/o después de la laminación de cualquier manera convencional. Se puede suministrar una banda decorativa 90, por ejemplo, una banda opaca, translúcida o coloreada, tal como una banda de cerámica, sobre una superficie de al menos una de las capas 12 y 20, por ejemplo, en torno al perímetro de uno de las superficies principales exteriores o interiores.

En la práctica general de la invención, los sustratos utilizados para la primera capa 12 y la segunda capa 20 pueden tener cualquier característica deseada, tales como ser opacos, translúcidos o transparentes a la luz visible. Por "transparente" se entiende que tiene una transmitancia a través del sustrato de más del 0 % hasta el 100 %. Por "luz visible" o "región visible" se entiende la energía electromagnética en el intervalo de 395 nanómetros (nm) a 800 nm.

5 Como alternativa, el sustrato puede ser translúcido u opaco. Por "translúcido" se entiende que permite que la energía electromagnética (por ejemplo, la luz visible) pase a través del sustrato, pero difunde esta energía de tal manera que los objetos en el lado del sustrato opuesto al observador no son claramente visibles. Por "opaco" se entiende que tiene una transmitancia de luz visible del 0 %. Por ejemplo, el sustrato puede ser vidrio de sílice-sosa-cal convencional no tintado, es decir, "vidrio transparente", o puede ser vidrio de borosilicato, vidrio de plomo, vidrio templado, no templado, 10 recocido o reforzado térmicamente, tintado o coloreado de otro modo. El vidrio puede ser de cualquier tipo, tal como vidrio flotante convencional o vidrio plano, y puede ser de cualquier composición que tenga cualquier propiedad óptica, por ejemplo, cualquier valor de transmisión de radiación visible, transmisión de radiación ultravioleta, transmisión de radiación infrarroja y/o transmisión de energía solar total. Los tipos de vidrio adecuados para la práctica de la invención se describen, por ejemplo, pero no se consideran limitantes, en las patentes de Estados Unidos n.º 4.746.347; 15 4.792.536; 5.240.886; 5.385.872; y 5.393.593. La invención no está limitada por el espesor del sustrato. El sustrato generalmente puede ser más grueso para aplicaciones arquitectónicas típicas que para aplicaciones de vehículos típicos. En una realización, el sustrato puede ser vidrio que tiene un espesor en el intervalo de 1 mm a 20 mm, tal como de aproximadamente 1 mm a 10 mm, tal como de 2 mm a 6 mm, tal como de 3 mm a 5 mm. Para formar una luz de posición de automóvil laminada, la primera y segunda capas 12, 20 pueden tener menos de aproximadamente 20 3,0 mm de espesor, tal como menos de aproximadamente 2,5 mm de espesor, tal como en el intervalo de espesor de aproximadamente 1,0 mm a aproximadamente 2,1 mm. Como se describe a continuación, para los artículos monolíticos, el sustrato puede ser más grueso.

El sustrato puede tener propiedades de barrera al oxígeno, por ejemplo, puede estar fabricado de un material que 25 impida o limite la difusión del oxígeno a través del sustrato. Como alternativa, se puede formar otro recubrimiento de barrera al oxígeno (además del recubrimiento de barrera 17 descrito a continuación) sobre al menos una parte del sustrato y el recubrimiento funcional 16 se puede formar posteriormente sobre este otro recubrimiento de barrera al oxígeno. El otro recubrimiento de barrera al oxígeno puede ser de cualquier material para prevenir o limitar la difusión de oxígeno, tal como, pero no limitado a los descritos a continuación para el recubrimiento protector 17.

30 El recubrimiento funcional 16 puede ser de cualquier tipo deseado. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término recubrimiento funcional se refiere a un recubrimiento que modifica una o más propiedades físicas del sustrato sobre el que se deposita, por ejemplo, propiedades ópticas, térmicas, químicas o mecánicas, y no está destinado a ser totalmente eliminado del sustrato durante su procesamiento posterior. El recubrimiento funcional 16 puede tener una o más capas o películas de recubrimiento funcionales de la misma o de diferente composición o funcionalidad. 35 Tal como se utiliza en el presente documento, el término "película" se refiere a una región de recubrimiento de una composición de recubrimiento deseada o seleccionada. Una "capa" puede comprender una o más "películas" y un "recubrimiento" puede comprender una o más "capas".

40 Por ejemplo, el recubrimiento funcional 16 puede ser un recubrimiento conductor de la electricidad, tal como, por ejemplo, un recubrimiento eléctricamente conductor utilizado para fabricar ventanas calefactables como se describe en las patentes de Estados Unidos n.º 5.653.903 y 5.028.759, o un recubrimiento de una sola película o de película múltiple utilizado como antena. Igualmente, el recubrimiento funcional 16 puede ser un recubrimiento de control solar. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término recubrimiento de control solar se refiere a un recubrimiento 45 compuesto por una o más capas o películas que afectan a las propiedades solares del artículo recubierto, por ejemplo, pero no limitadas a la cantidad de radiación solar, por ejemplo, visible, infrarroja o ultravioleta incidente y/o que pasa a través del artículo recubierto, absorción o reflexión infrarroja o ultravioleta, coeficiente de sombreado, emisividad, etc. El recubrimiento de control solar puede bloquear, absorber o filtrar porciones seleccionadas del espectro solar, tal como pero no limitado a los espectros IR, UV y/o visible. Ejemplos de recubrimientos de control solar que se pueden 50 usar en la práctica de la invención se encuentran, por ejemplo, pero no se consideran limitantes, en las patentes de Estados Unidos n.º 4.898.789; 5.821.001; 4.716.086; 4.610.771; 4.902.580; 4.716.086; 4.806.220; 4.898.790; 4.834.857; 4.948.677; 5.059.295; y 5.028.759, y también en la Solicitud de patente de Estados Unidos con el n.º de Serie 09/058.440,

55 El recubrimiento funcional 16 es un recubrimiento de baja emisividad que permite que la energía de longitud de onda visible, por ejemplo, de 395 nm a 800 nm, se transmita a través del recubrimiento, pero refleja una energía infrarroja solar de longitud de onda más larga. Por "baja emisividad" se entiende una emisividad menor que 0,4, tal como menos de 0,3, tal como menos de 0,2, tal como menos de 0,1, por ejemplo, inferior o igual a 0,05. Ejemplos de recubrimientos de baja emisividad se encuentran, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos n.º 4.952.423 y 4.504.109 y en el 60 documento GB 2.302.102. El recubrimiento funcional 16 puede ser un recubrimiento de una sola capa o un recubrimiento de múltiples capas y puede incluir uno o más metales, no metales, semi-metales, semiconductores y/o aleaciones, compuestos, materiales compuestos, combinaciones o mezclas de los mismos. Por ejemplo, el recubrimiento funcional 16 puede ser un recubrimiento de óxido metálico de capa única, un recubrimiento de óxido metálico de capas múltiples, un recubrimiento de óxido no metálico, un recubrimiento de nitruro u oxinitruro metálico 65 o un recubrimiento de nitruro u oxinitruro no metálico, o un recubrimiento de múltiples capas.

Ejemplos de recubrimientos funcionales adecuados para su uso con la invención están disponibles en el mercado en PPG Industries, Inc. de Pittsburgh, Pennsylvania bajo las familias de recubrimientos SUNGATE® y SOLARBAN®. Dichos recubrimientos funcionales normalmente incluyen una o más películas de recubrimiento antirreflectantes que comprenden materiales dieléctricos o antirreflectantes, tales como óxidos metálicos u óxidos de aleaciones metálicas, que son transparentes a la luz visible. El recubrimiento funcional también puede incluir una o más películas reflectantes de infrarrojos que comprenden un metal reflectante, por ejemplo, un metal noble tal como oro, cobre o plata, o combinaciones o aleaciones de los mismos, y pueden comprender además una película de imprimación o una película de barrera, tal como titanio, como es conocido en la técnica, situado sobre y/o debajo de la capa reflectante metálica. El recubrimiento funcional puede tener cualquier número deseado de películas reflectantes de infrarrojos, tales como 1 o más capas de plata, por ejemplo, 2 o más capas de plata, por ejemplo, 3 o más capas de plata.

Aunque sin limitar la invención, el recubrimiento funcional 16 puede colocarse en una de las superficies principales internas 14, 22 del laminado para hacer que el recubrimiento 16 sea menos susceptible al desgaste ambiental y mecánico que si el recubrimiento funcional 16 estuviera sobre una superficie exterior del laminado. Sin embargo, el recubrimiento funcional 16 también se podría proporcionar sobre una o las dos superficies principales exteriores 13 o 23. Como se muestra en la Figura 1, una parte del recubrimiento 16, por ejemplo, de aproximadamente 1 mm a 20 mm, tal como un área de 2 mm a 4 mm de ancho en torno al perímetro exterior de la región recubierta, se puede retirar o eliminar de cualquier manera convencional, por ejemplo, por trituración antes de la laminación o enmascaramiento durante el recubrimiento, para minimizar el daño al recubrimiento funcional 16 en el borde del laminado por acción de la intemperie o ambiental durante el uso. Además, la eliminación podría hacerse para el rendimiento funcional, por ejemplo, para antenas, parabras calefactados, o para mejorar la transmisión de ondas de radio, y la parte suprimida puede ser de cualquier tamaño. Para fines estéticos, se puede proporcionar una banda coloreada, opaca o translúcida 90 sobre cualquier superficie de las capas o los recubrimientos, por ejemplo sobre una o las dos superficies de una o las dos capas, por ejemplo en torno al perímetro de la superficie principal exterior 13, para ocultar la porción suprimida. La banda 90 puede estar fabricada de un material cerámico y se puede cocer sobre la superficie principal exterior 13 de cualquier manera convencional.

El recubrimiento protector (de barrera) 17 de la invención se puede formar, por ejemplo, sobre al menos una porción, preferentemente la totalidad, de la superficie exterior del recubrimiento funcional 16. El recubrimiento protector 17, entre otras cosas, puede elevar la emisividad de la pila de recubrimiento (por ejemplo, el recubrimiento funcional más el recubrimiento protector) en un 10 a un 3000 % en comparación con la emisividad del recubrimiento funcional solo, para que sea superior a la emisividad del recubrimiento funcional 16 solo. En una realización, el recubrimiento protector puede aumentar la emisividad de la pila de recubrimiento resultante por un factor de dos o más sobre la emisividad del recubrimiento funcional solo (por ejemplo, si la emisividad del recubrimiento funcional es de 0,05, la adición de la capa protectora puede aumentar la emisividad de la capa de recubrimiento resultante a 0,1 o más), tal como por un factor de cinco o más, por ejemplo, por un factor de diez o más, por ejemplo, por un factor de veinte o más. El recubrimiento protector puede aumentar la emisividad del al menos un recubrimiento funcional y del al menos un recubrimiento (protector) depositado como una pila de recubrimientos cuando el recubrimiento funcional tiene una emisividad en el intervalo de 0,02 a 0,30, más adecuadamente de 0,03 a 0,15, en un porcentaje que es del 50 al 200 por ciento o del 10 al 200 por ciento o del 200 al 1000 por ciento o del 1000 al 3000 por ciento. En otra realización de la invención, el recubrimiento protector 17 puede elevar la emisividad de la pila de recubrimiento resultante para que sea sustancialmente igual a la emisividad del sustrato sobre el que se deposita el recubrimiento, por ejemplo, dentro de 0,2 de la emisividad del sustrato. Por ejemplo, si el sustrato es de vidrio con una emisividad de aproximadamente 0,84, el recubrimiento protector 17 puede proporcionar a la pila de recubrimiento una emisividad en el intervalo de 0,3 a 0,9, tal como superior a 0,3, por ejemplo, superior a 0,5, por ejemplo, superior a 0,6, por ejemplo, en el intervalo de 0,5 a 0,9. Como se describirá más adelante, el aumento de la emisividad del recubrimiento funcional 16 mediante la deposición del recubrimiento protector 17 mejora las características de calentamiento y enfriamiento de la capa recubierta 12 durante el procesamiento. El recubrimiento protector 17 también protege al recubrimiento funcional 16 del ataque mecánico y químico durante la manipulación, almacenamiento, transporte y procesamiento.

En una realización, el recubrimiento protector 17 puede tener un índice de refracción (es decir, índice de refracción) que es sustancialmente el mismo que el de la capa 12 a la que está laminado. Por ejemplo, si la capa 12 es vidrio con un índice de refracción de 1,5, el recubrimiento protector 17 puede tener un índice de refracción menor que 2, tal como 1,4 a 1,8, tal como 1,3 a 1,8, por ejemplo, de 1,5 a 0,2.

El recubrimiento protector 17 puede tener cualquier espesor deseado. En un ejemplo de realización de artículo laminado, el recubrimiento protector 17 puede tener un espesor en el intervalo de 10 nm (100 Å) a 5000 nm (50.000 Å), tal como de 50 nm (500 Å) a 5000 nm (50.000 Å), por ejemplo, de 50 nm (500 Å) a 1000 nm (10.000 Å), tal como de 10 nm (100 Å) a 200 nm (2000 Å). En otras realizaciones no limitantes, el recubrimiento protector 17 puede tener un espesor en el intervalo de 10 nm (100 Å) a 10 µm, tal como de 10,1 nm (101 Å) a 100 nm (1000 Å), o de 100 nm (1000 Å) a 1 µm, o de 1 µm a 10 µm, o de 20 nm (200 Å) a 100 nm (1000 Å). Además, el recubrimiento protector 17 puede ser de espesor no uniforme a través de la superficie del recubrimiento funcional 17. Por "espesor no uniforme" se entiende que el espesor del recubrimiento protector 17 puede variar sobre una zona unitaria dada, por ejemplo, el recubrimiento protector 17 puede tener puntos o áreas altos y bajos.

El recubrimiento protector 17 incluye materiales de óxido metálico, en concreto, óxido de aluminio, óxido de silicio, o

mezclas de los mismos.

El recubrimiento protector 17 comprende una primera capa formada sobre el recubrimiento funcional y una segunda capa formada sobre la primera capa. La primera capa comprende alúmina o una mezcla o aleación que comprende alúmina y sílice. Por ejemplo, la primera capa puede comprender una mezcla de sílice/alúmina que tiene del 50 % en peso al 100 % en peso de alúmina y del 50 % en peso al 0 % en peso de sílice. La primera capa tiene un espesor en el intervalo de 5 nm (50 Å) a 25 nm (250 Å), tal como de 10,1 nm (101 Å) a 25 nm (250 Å), tal como de 10 nm (100 Å) a 15 nm (150 Å), tal como superior a 10 nm (100 Å) a 12,5 nm (125 Å). La segunda capa puede comprender sílice o una mezcla o aleación que comprende sílice y alúmina. Por ejemplo, la segunda capa puede comprender una mezcla de sílice/alúmina que tiene del 50 % en peso al 100 % en peso de sílice y del 0 % en peso al 50 % en peso de alúmina, por ejemplo, el 85 % en peso de sílice y el 15 % en peso de alúmina. La segunda capa tiene un espesor en el intervalo de 5 nm (50 Å) a 200 nm (2000 Å), tal como de 10 nm (100 Å) a 100 nm (1000 Å), tal como de 30 nm (300 Å) a 50 nm (500 Å), tal como de 35 nm (350 Å) a 40 nm (400 Å). Como se describe a continuación, la presencia del recubrimiento protector 17 puede mejorar la capacidad de calentamiento del sustrato recubierto funcionalmente.

La capa polimérica 18 puede incluir cualquier material polimérico. El "material polimérico" puede comprender un componente polimérico o puede comprender una mezcla de diferentes componentes poliméricos, tales como, pero sin limitación, uno o más materiales plásticos, tales como, pero sin limitación, uno o más materiales termoendurecibles o termoplásticos. La capa polimérica 18 puede adherir las capas juntas. Los componentes termoendurecibles útiles incluyen poliésteres, epóxidos, fenólicos y poliuretanos tales como materiales termoendurecibles de uretano de reacción de molde por inyección (RIM) y mezclas de los mismos. Los materiales termoplásticos útiles incluyen poliolefinas termoplásticas tales como polietileno y polipropileno, poliamidas tales como nailon, poliuretanos termoplásticos, poliésteres termoplásticos, polímeros acrílicos, polímeros vinílicos, policarbonatos, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), caucho EPDM, copolímeros y mezclas de los mismos.

Los polímeros acrílicos adecuados incluyen copolímeros de uno o más del ácido acrílico, ácido metacrílico y ésteres alquílicos de los mismos, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Otros acrílicos adecuados y métodos para preparar los mismos se describen en la patente de Estados Unidos n.º 5.196.485.

Los poliésteres y alquídicos útiles se pueden preparar de una manera conocida por condensación de alcoholes polihídricos, tales como etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexilenglicol, neopentilglicol, trimetilolpropano y pentaeritritol, con ácidos policarboxílicos tales como el ácido adípico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos ftálicos, ácido trimelítico o ácidos grasos de aceite de secado. Ejemplos de materiales de poliéster adecuados se describen en las patentes de Estados Unidos n.º 5.739.213 y 5.811.198.

Los poliuretanos útiles incluyen los productos de reacción de polioles poliméricos tales como polioles de poliéster o polioles acrílicos con un poliisocianato, incluyendo diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de 1,6-hexametileno y diisocianatos cicloalifáticos tales como diisocianato de isoforona y 4,4'-metilén-bis (ciclohexilisocianato). El término "poliuretano" tal como se usa en el presente documento se pretende que incluya poliuretanos, así como poliureas, y poli (uretano-ureas).

En la patente de Estados Unidos n.º 5.820.987 se describen materiales funcionales epoxídicos adecuados.

Las resinas de vinilo útiles incluyen polivinil acetilo, polivinil formal y polivinil butiral.

La capa polimérica 18 puede tener cualquier espesor deseado, por ejemplo, en una realización no limitante para el polivinil butiral, el espesor puede estar en el intervalo de 0,50 mm a aproximadamente 0,80 mm, tal como 0,76 mm. El material polimérico puede tener cualquier índice de refracción deseado. En una realización, el material polimérico tiene un índice de refracción en el intervalo de 1,4 a 1,7, tal como de 1,5 a 1,6.

El recubrimiento protector 17 puede tener un índice de refracción que es sustancialmente el mismo que el índice de refracción del material de la capa polimérica 18. Por "sustancialmente el mismo" índice de refracción se entiende que el índice de refracción del material de recubrimiento protector y el material de la capa polimérica son iguales o lo suficientemente próximos para que se produzcan pocos o ningún efecto óptico indeseable, tales como cambios indeseables en el color, la reflectancia o la transmitancia causados por la presencia del recubrimiento protector 17. En efecto, el recubrimiento protector 17 se comporta ópticamente como si fuera una continuación del material de la capa polimérica. La presencia del recubrimiento protector 17 preferentemente no causa la introducción de una interfase ópticamente indeseable entre el recubrimiento protector 17 y la capa polimérica 18. En una realización, el recubrimiento protector 17 y la capa polimérica 18 pueden tener índices de refracción que están dentro de  $\pm 0,2$  uno de otro, tal como dentro de  $\pm 0,1$ , tal como dentro de  $\pm 0,05$ . Al hacer que el índice de refracción del material de recubrimiento protector sea el mismo o sustancialmente el mismo que el índice de refracción del material de capa polimérica, la presencia del recubrimiento protector 17 no afecta adversamente a las propiedades ópticas del artículo laminado en comparación con las propiedades ópticas del artículo laminado sin el recubrimiento protector 17. Por ejemplo, si la capa polimérica 18 comprende polivinil butiral que tiene un índice de refracción de 1,5, el recubrimiento protector 17 se puede seleccionar o formarse para que tenga un índice de refracción menor que 2, tal como de 1,3 a

1,8, por ejemplo, de 1,5 a 0,2.

A continuación se describirá un método a modo de ejemplo de fabricación de una luz de posición laminada 10 que utiliza características de la invención.

5 Se proporciona un primer sustrato y un segundo sustrato. Los primer y segundo sustratos pueden ser blancos de vidrio planos que tienen un espesor de aproximadamente 1,0 mm a 6,0 mm, normalmente de aproximadamente 1,0 mm a aproximadamente 3,0 mm, tal como de aproximadamente 1,5 mm a aproximadamente 2,3 mm. Se puede formar un recubrimiento funcional 16 sobre al menos una porción de una superficie principal del primer sustrato de vidrio, por ejemplo, la superficie principal 14. El recubrimiento funcional 16 se puede formar de cualquier manera convencional, tal como, pero no limitado a, deposición de vapor por pulverización por magnetrón, deposición pirolítica tal como deposición química de vapor (CVD), pirólisis por pulverización, CVD a presión atmosférica (APCVD), CVD a baja presión (LPCVD), CVD mejorada con plasma (PEVCD), CVD asistida por plasma (PACVD), o evaporación térmica por calentamiento resistivo o por haz de electrones, deposición de arco catódico, deposición por pulverización de plasma, deposición química en húmedo (por ejemplo, solgel, plateado en espejo, etc.), o cualquier otra manera deseada. Por ejemplo, el recubrimiento funcional 16 se puede formar sobre el primer sustrato después de cortar el primer sustrato a una dimensión deseada. Como alternativa, el recubrimiento funcional 16 se puede formar sobre una lámina de vidrio antes de ser procesada y/o sobre una cinta de vidrio flotado soportada sobre un baño de metal fundido, por ejemplo, estaño, en una cámara de flotación convencional por una o más máquinas de recubrimiento de CVD convencionales posicionadas en la cámara de flotación. Al salir de la cámara de flotación, la cinta se puede cortar para formar el primer sustrato recubierto.

25 Como alternativa, el recubrimiento funcional 16 se puede formar sobre la cinta de vidrio flotado después de que la cinta salga de la cámara de flotación. Por ejemplo, las patentes de Estados Unidos n.º 4.584.206, 4.900.110 y 5.714.199 describen métodos y aparatos para depositar una película que contiene metal sobre la superficie inferior de una cinta de vidrio. Dicho aparato conocido puede estar situado aguas abajo de un baño de estaño fundido en el proceso de vidrio flotado para proporcionar un recubrimiento funcional en el fondo de la cinta de vidrio, es decir, el lado de la cinta que estaba en contacto con el metal fundido. Además, se puede formar el recubrimiento funcional 16 sobre el primer sustrato por MSVD después de que el sustrato se haya cortado a una dimensión deseada.

30 Se puede formar un recubrimiento protector 17 de la invención sobre al menos una parte del recubrimiento funcional 16. El recubrimiento protector 17 proporciona varias ventajas de procesamiento en la fabricación del artículo laminado. Por ejemplo, el recubrimiento protector 17 puede proteger el recubrimiento funcional 16 del ataque mecánico y/o químico durante la manipulación, el transporte, el almacenamiento y el procesamiento. Adicionalmente, tal como se describe a continuación, el recubrimiento protector 17 puede facilitar el calentamiento y enfriamiento individual del blanco recubierto funcionalmente aumentando la emisividad de la pila de recubrimiento resultante. Mientras que en el pasado los recubrimientos finales se han aplicado sobre recubrimientos funcionales para ayudar a proteger el recubrimiento funcional del ataque químico y mecánico durante el procesamiento, estos recubrimientos finales se hicieron lo más delgados posible para no afectar a las propiedades estéticas o de control solar del recubrimiento funcional, tal como la emisividad del recubrimiento. Por el contrario, en la presente invención, el recubrimiento protector 17 puede hacerse suficientemente grueso para aumentar la emisividad de la pila de recubrimiento. Además, al hacer coincidir sustancialmente el índice de refracción del recubrimiento protector 17 con el del material de la capa polimérica 18 (y/o el sustrato al que está laminado), hay poco o ningún impacto adverso por la presencia del recubrimiento protector 17 Sobre las características estéticas y/u ópticas del artículo laminado 10.

45 Si el recubrimiento funcional 16 es un recubrimiento de baja emisividad que tiene una o más capas de metal que reflejan infrarrojos, la adición del recubrimiento protector 17 para aumentar la emisividad de la pila de recubrimiento reduce las características de reflejo infrarrojo térmico del recubrimiento funcional 16. Sin embargo, la pila de recubrimiento sigue siendo reflexiva al infrarrojo solar.

50 El recubrimiento protector 17 se puede formar de cualquier manera convencional, tal como, pero no limitado a, las descritas anteriormente para aplicar el recubrimiento funcional, por ejemplo, CVD, MSVD o sol-gel en el baño o fuera del baño, solo para nombrar unos pocos. Por ejemplo, el sustrato con el recubrimiento funcional puede dirigirse a un aparato de recubrimiento MSVD convencional que tiene uno o más electrodos metálicos, por ejemplo, cátodos (objetivos), que se pueden pulverizar en una atmósfera que contiene oxígeno para formar un recubrimiento protector de óxido metálico. En una realización no limitante, el aparato MSVD puede incluir uno o más cátodos que comprenden aluminio, silicio, y/o mezclas o aleaciones de aluminio o silicio. Además, también pueden estar presentes otros materiales o dopantes, tales como aluminio, cromo, hafnio, itrio, níquel, boro, fósforo, titanio o circonio para facilitar la pulverización catódica del cátodo y/o para afectar al índice de refracción o la durabilidad del recubrimiento resultante.

60 En un aspecto particular de la presente invención, el recubrimiento protector de la invención se puede depositar usando un sistema MSVD que tiene una fuente de alimentación de corriente alterna y uno o más objetivos de cátodo. El objetivo de aluminio y silicio se puede seleccionar entre mezclas o aleaciones de los mismos y adicionalmente puede incluir uno o más dopantes. Los dopantes a modo de ejemplo se pueden seleccionar entre, pero no se limitan a, cromo, hafnio, itrio, níquel, boro, fósforo, titanio, circonio, tantalio, niobio y mezclas o combinaciones de los mismos.

65

El cátodo puede ser un objetivo de tipo magnetrón cilíndrico (tipo C-mag) tal como los descritos en la patente de Estados Unidos n.º 5.814.195. Además, el cátodo puede ser plano o plano dual. La potencia de la fuente de alimentación puede estar en el intervalo de 50 kilovatios a 500 kilovatios. La fuente de alimentación de corriente alterna y el sistema de objetivo de cátodo pueden tener un objetivo de cátodo con monitorización óptica de emisión de plasma.

5 El suministro de corriente alterna y el sistema de objetivo de cátodo también pueden tener una fuente de alimentación de corriente alterna con un circuito de control de realimentación de tensión. La fuente de alimentación de corriente alterna y el sistema de objetivo de cátodo pueden tener una fuente de alimentación que es útil a una frecuencia en el intervalo entre 10 y 100 kilohercios (kHz). Además, la fuente de alimentación de corriente alterna y el objetivo del cátodo pueden tener la fuente de alimentación útil a una frecuencia en el intervalo entre 10 kHz y 100 kHz, tal como  
10 de 30 kHz a 70 kHz. Ejemplos comerciales de estos dispositivos están disponibles en Advanced Energy de Fort Collins, Colorado (por ejemplo, los modelos Crystal y Asterol) o de BOC Coating Tech o Van Ardenne de Fairfield California o Dresde Alemania (por ejemplo el dispositivo de emisión de plasma con el número de modelo PEM- 05). La fuente de alimentación de corriente alterna y el sistema de objetivo de cátodo se pueden usar con al menos un gas seleccionado entre, pero no limitado a, argón, oxígeno, nitrógeno, óxido nitroso y mezclas incluyendo dos más de éstos. En una  
15 realización, el gas puede incluir argón y al menos un gas seleccionado entre oxígeno, neón, helio, óxido nitroso, ozono, o cualquier mezcla de dos o más de éstos.

Como se ha descrito anteriormente, el recubrimiento protector 17 se forma como un recubrimiento multicapa que tiene dos o más capas separadas, cada una de las cuales comprende uno o más materiales de óxidos metálicos. El  
20 recubrimiento protector 17 se puede aplicar en una cantidad suficiente o hasta un espesor suficiente para elevar la emisividad de la pila de recubrimiento sobre la del recubrimiento funcional solo. En una realización, el recubrimiento protector se puede aplicar a un espesor en el intervalo de 10 nm (100 Å) a 1000 nm (10.000 Å) y/o elevar la emisividad de la pila de recubrimiento por encima o igual a 0,5.

25 El recubrimiento funcional 16 y/o recubrimiento protector 17 se pueden aplicar al sustrato plano o al sustrato después de que el sustrato se haya curvado y conformado con un contorno deseado.

El primer sustrato recubierto y el segundo sustrato no recubierto se pueden cortar para proporcionar una primera capa recubierta y una segunda capa no recubierta, respectivamente, cada una con una forma deseada y las dimensiones  
30 deseadas. Las capas recubiertas y no recubiertas se pueden coser, lavar, doblar y conformar hasta un contorno deseado para formar las primera y segunda capas 12 y 20, respectivamente, a ser laminadas. Como puede apreciarse por un experto en la técnica, las formas generales de los blancos recubiertos y no recubiertos dependen del vehículo particular en el que se incorporarán, puesto que la forma final de una luz de posición difiere entre diferentes fabricantes de automóviles.

35 Los blancos recubiertos y no recubiertos se pueden conformar usando cualquier proceso deseado. Por ejemplo, los blancos se pueden conformar usando el proceso de "RPR" descrito en la patente de Estados Unidos n.º 5.286.271 o el proceso RPR modificado descrito en la solicitud de patente de Estados Unidos número de serie 09/512.852. La Figura 2 muestra un aparato de RPR 30 adicional adecuado para la práctica de la invención e incluye un horno 32, por ejemplo, un horno de calor radiante o túnel Lehr, que tiene un transportador de horno 34 compuesto por una  
40 pluralidad de rodillos transportadores de horno 36 separados. Pueden colocarse por encima y/o por debajo del transportador de horno 34 a lo largo de la longitud del horno 32 y pueden controlarse para formar zonas de calentamiento de diferentes temperaturas a lo largo de la longitud del horno 32.

45 Una estación de conformación 50 puede estar situada adyacente al extremo de descarga del horno 32 y puede incluir un molde inferior 51 que tiene un anillo flexible móvil verticalmente 52 y un transportador de estación de conformación 54 que tiene una pluralidad de rodillos 56. Un molde de vacío superior 58 que tiene una superficie de conformación 60 desmontable o reconfigurable de una forma predeterminada puede estar situada por encima del molde inferior 51. El molde de vacío 58 se puede mover a través de una disposición de lanzadera 61.

50 Una estación de transferencia 62 que tiene una pluralidad de rodillos de transferencia conformados 64 puede estar situada adyacente a un extremo de descarga de la estación de conformación 50. Los rodillos de transferencia 64 pueden tener una curvatura de elevación transversal que corresponde sustancialmente a la curvatura transversal de la superficie de conformación 60.

55 Una estación 70 de templado o enfriamiento puede estar situada adyacente a un extremo de descarga de la estación de transferencia 62 y puede incluir una pluralidad de rodillos 72 para mover los blancos a través de la estación 70 para su refrigeración, templado y/o refuerzo térmico. Los rodillos 72 pueden tener una curvatura de elevación transversal sustancialmente igual a la de los rodillos de transferencia 64.

60 En el pasado, el calentamiento de los blancos (sustratos) recubiertos funcionalmente presentaba dificultades debido a la reflectancia térmica del recubrimiento funcional 16, que provocaba un calentamiento irregular de los lados recubiertos y no recubiertos del blanco. La solicitud de patente de Estados Unidos número de serie 09/512.852 describe un método para superar este problema modificando el proceso de calentamiento RPR para suministrar calor principalmente hacia la superficie no recubierta funcionalmente del blanco. En la presente invención, este problema  
65 se aborda mediante la deposición del recubrimiento protector 17 que incrementa la emisividad, que permite que se utilice el mismo o sustancialmente el mismo proceso de calentamiento tanto para los blancos recubiertos

funcionalmente como no recubiertos funcionalmente.

Como se muestra en la Figura 2, el primer blanco 80 con la pila de recubrimiento (por ejemplo, el recubrimiento funcional 16 y el recubrimiento protector 17) y el segundo blanco 82 no recubierto funcionalmente pueden calentarse, moldearse y enfriarse individualmente antes de la laminación. Por "calentarse individualmente" se entiende que los blancos no se apilan uno encima del otro durante el calentamiento. En una realización, el primer blanco 80 se coloca en el transportador de horno 34 con el recubrimiento protector 17 mirando hacia abajo, es decir, en contacto con los rodillos transportadores de horno 36, durante el proceso de calentamiento. La presencia del recubrimiento protector 17 de mayor emisividad reduce el problema de la reflectancia térmica por las capas metálicas del recubrimiento funcional 16 y favorece un calentamiento más uniforme de los lados recubiertos y no recubiertos del primer blanco 80. Esto ayuda a prevenir el enrollamiento del primer blanco 80, común en procesos de calentamiento previos. En una realización a modo de ejemplo, los blancos se calientan a una temperatura de aproximadamente 640 °C a 704 °C durante un período de aproximadamente 10 minutos a 30 minutos.

En el extremo del horno 32, los blancos de vidrio ablandados, recubiertos 80 o no recubiertos 82, se mueven desde el horno 32 a la estación de conformación 50 y al molde inferior 51. El molde inferior 51 se mueve hacia arriba, levantando el blanco de vidrio para presionar el blanco de vidrio ablandado por calor contra la superficie de conformación 60 del molde superior 58 para conformar el blanco de vidrio a la forma, por ejemplo la curvatura, de la superficie de conformación 60. La superficie superior del blanco de vidrio está en contacto con la superficie de conformación 60 del molde superior 58 y se mantiene en posición por vacío.

La disposición de lanzadera 61 se acciona para mover el molde de vacío superior 58 desde la estación de conformación 50 a la estación de transferencia 62, donde se interrumpe el vacío para liberar el blanco de vidrio conformado sobre los rodillos de transferencia curvados 64. Los rodillos de transferencia 64 mueven el blanco de vidrio conformado sobre los rodillos 72 y hacia la estación de enfriamiento 70 para templar o reforzar el calor de cualquier manera conveniente. En la estación de enfriamiento 70, el aire se dirige desde arriba y por debajo de los blancos de vidrio conformados para templar o reforzar el calor de los blancos de vidrio para formar las primera y segunda capas 12 y 20. La presencia del recubrimiento protector de alta emisividad 17 también favorece un enfriamiento más uniforme del blanco recubierto 80 en la estación de enfriamiento 70.

En otra realización, los blancos recubiertos y no recubiertos se pueden calentar y/o formar como dobletes. En una realización, los blancos recubiertos y no recubiertos pueden posicionarse de manera que el recubrimiento funcional 16 con el recubrimiento protector 17 esté situado entre los dos blancos. Los blancos se pueden calentar y/o conformar de cualquier manera convencional. Se cree que el recubrimiento protector 17 actúa como barrera para el oxígeno para reducir o impedir que el oxígeno pase al interior del recubrimiento funcional 16 donde el oxígeno podría reaccionar con componentes del recubrimiento funcional 16, tales como, pero no limitado a, metales (por ejemplo, plata) para degradar el recubrimiento funcional 16. En un método convencional, el doblete puede colocarse sobre un soporte y calentarse a una temperatura suficiente para doblar o conformar los blancos hasta un contorno final deseado. En ausencia del recubrimiento protector 17, los blancos típicos recubiertos funcionalmente no pueden soportar un ciclo de calentamiento que tenga un calentamiento por encima de aproximadamente 1100 °F (593 °C) durante más de aproximadamente dos minutos (con calentamiento por encima de 900 °F (482 °C) durante más de seis minutos aproximadamente durante el ciclo de calentamiento) sin degradación del recubrimiento funcional 16. Dicha degradación puede adoptar la forma de un aspecto nebuloso o amarillento con una disminución en la transmisión de luz visible del 10 % o más. Las capas metálicas en el recubrimiento funcional 16, tales como las capas de plata, pueden reaccionar con el oxígeno que se difunde en el recubrimiento funcional 16 o con el oxígeno presente en el recubrimiento funcional 16. Sin embargo, se cree que la utilización del recubrimiento protector 17 permitirá que el blanco recubierto funcionalmente soporte un ciclo de calentamiento con calentamiento a una temperatura de 1100 °F (593 °C) o más durante un periodo de cinco a quince minutos, tal como de cinco a diez minutos, tal como de cinco a seis minutos (con calentamiento por encima de 900°F (482 °C) durante diez a veinte minutos, tal como de diez a quince minutos, tal como de diez a doce minutos durante el ciclo de calentamiento), sin degradación significativa del recubrimiento funcional 16, por ejemplo, con menos del 5 % de pérdida de transmisión de luz visible, tal como menos del 3 % de pérdida, tal como menos del 2 % de pérdida, tal como menos del 1 % de pérdida, tales como sin pérdida de transmisión de luz visible.

Para formar el artículo laminado 10 de la invención, la capa de vidrio recubierta 12 se coloca con la superficie principal interior recubierta 14 orientada hacia la superficie principal interior 22, sustancialmente complementaria, de la capa no recubierta 20 y separada de la misma por la capa polimérica 18. Una porción, por ejemplo, una banda de aproximadamente 2 mm de anchura, del recubrimiento 16 y/o del recubrimiento protector 17 se puede retirar del perímetro de la primera capa 12 antes de la laminación. La banda de cerámica 90 puede estar dispuesta sobre una o las dos capas 12 o 20, por ejemplo sobre la superficie exterior 13 de la primera capa 12, para ocultar la región de borde periférico no recubierto de la luz de posición laminada y/o para proporcionar sombra adicional a los pasajeros dentro del vehículo. La primera capa 12, la capa polimérica 18 y la segunda capa 20 se pueden laminar conjuntamente de cualquier manera conveniente, por ejemplo, pero que no debe considerarse limitante, como se describe en las patentes de Estados Unidos n.º 3.281.296; 3.769.133; y 5.250.146 para formar la luz de posición laminada 10 de la invención. Se puede aplicar un sellante de borde 26 al borde de la luz de posición 10, como se muestra en la Figura 1.

Aunque el método anterior de formación de la luz de posición laminada 10 de la invención utiliza un aparato y método RPR, la luz de posición 10 de la presente invención se puede formar con otros métodos, tales como métodos de doblado en prensa horizontal descritos, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos n.º 4.661.139; 4.197.108; 5 4.272.274; 4.265.650; 4.508.556; 4.830.650; 3.459.526; 3,476.540; 3.527.589; y 4.579.577.

La Figura 3 ilustra un artículo 100 monolítico, en particular una transparencia para automoción monolítica, que incorpora características de la invención. El artículo 100 incluye un sustrato o capa 102 que tiene una primera superficie principal 104 y una segunda superficie principal 106. Se puede formar un recubrimiento funcional 108 sobre al menos 10 una parte, tal como la mayoría, por ejemplo, la totalidad del área superficial de la primera superficie principal 104. Se puede formar un recubrimiento protector 110 de la invención sobre al menos una porción, tal como la mayoría, por ejemplo, la totalidad del área superficial del recubrimiento funcional 108. El recubrimiento funcional 108 y el recubrimiento protector 110 se pueden formar con cualquier método deseado, tal como los descritos anteriormente. El recubrimiento funcional 108 y el recubrimiento protector 110 definen una pila de recubrimiento 112. La pila de recubrimiento 112 puede incluir otras capas o películas de recubrimiento, tales como, pero no limitado a, una capa de supresión de color convencional o una capa de barrera de difusión de iones de sodio, solo para nombrar unas pocas. Una capa polimérica opcional 113, tal como una que comprende uno o más materiales poliméricos tales como los descritos anteriormente, se puede depositar sobre el recubrimiento protector 110 de cualquier manera deseada.

La capa 102 puede ser de cualquier material deseado, tal como los descritos anteriormente para las capas 12, 20 y puede ser de cualquier espesor deseado. En una realización no limitante para su uso como luz de posición monolítica de automóvil, la capa 102 puede tener un espesor inferior o igual a 20 mm, por ejemplo, inferior a aproximadamente 10 mm, tal como de aproximadamente 2 mm a aproximadamente 8 mm, por ejemplo, de aproximadamente 2,6 mm a aproximadamente 6 mm.

El recubrimiento funcional 108 puede ser de cualquier tipo o espesor deseado, tal como los descritos anteriormente para el recubrimiento funcional 16. En una realización, el recubrimiento funcional 108 es un recubrimiento de control solar que tiene un espesor de aproximadamente 60 nm (600 Å) hasta aproximadamente 240 nm (2400 Å).

El recubrimiento protector 110 puede ser de cualquier material deseado y tener cualquier estructura deseada, como se ha descrito anteriormente para el recubrimiento protector 17. El recubrimiento protector 110 de la invención se puede formar en una cantidad suficiente para aumentar, por ejemplo, aumentar significativamente, la emisividad de la pila de recubrimiento 112 sobre la emisividad del recubrimiento funcional 108 solo. Para un artículo monolítico a modo de ejemplo, el recubrimiento protector 110 puede tener un espesor superior o igual a 1 µm, tal como en el intervalo de 1 µm a 5 µm. En una realización, el recubrimiento protector 110 aumenta la emisividad de la pila de recubrimiento 112 en al menos un factor de 2 sobre la emisividad del recubrimiento funcional 108 solo (es decir, si la emisividad del recubrimiento funcional 108 es de 0,05, la adición del recubrimiento protector 110 aumenta la emisividad de la pila de recubrimiento resultante 112 a al menos 0,1). En otra realización, el recubrimiento protector 110 aumenta la emisividad en al menos un factor de 5, tal como un factor de 10 o más. En una realización adicional, el recubrimiento protector 110 aumenta la emisividad de la pila de recubrimiento 112 a 0,5 o más, tal como superior a 0,6, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,8.

El aumento de la emisividad de la pila de recubrimiento 112 mantiene la reflectancia de la energía solar del recubrimiento funcional 108 (por ejemplo, la reflectancia de la energía electromagnética en el intervalo de 700 nm a 2100 nm), pero disminuye la capacidad de reflexión de energía térmica del recubrimiento funcional 108 (por ejemplo, la reflectancia de la energía electromagnética en el intervalo de 5000 nm a 25.000 nm). El aumento de la emisividad del recubrimiento funcional 108 mediante la formación del recubrimiento protector 110 también mejora las características de calentamiento y enfriamiento del sustrato recubierto durante el procesamiento, como se ha descrito anteriormente al discutir el artículo laminado. El recubrimiento protector 110 también protege el recubrimiento funcional 108 del ataque mecánico y químico durante la manipulación, almacenamiento, transporte y procesamiento.

5 El recubrimiento protector 110 puede tener un índice de refracción que es el mismo o sustancialmente el mismo que el de la capa 102 sobre la que se deposita. Por ejemplo, si la capa 102 es vidrio que tiene un índice de refracción de 1,5, el recubrimiento protector 110 puede tener un índice de refracción menor que 2, tal como de 1,3 a 1,8, tal como de 1,4 a 1,8, por ejemplo,  $1,5 \pm 0,2$ . Adicionalmente o como alternativa, el recubrimiento protector 110 puede tener un índice de refracción que es sustancialmente el mismo que el índice de refracción de la capa polimérica 113.

10 En una realización monolítica, el recubrimiento protector 110 puede tener un espesor de  $1 \mu\text{m}$  o más para reducir o prevenir una variación de color en la apariencia del artículo 100. El recubrimiento protector 110 puede tener un espesor inferior a  $5 \mu\text{m}$ , tal como en el intervalo de 1 a  $3 \mu\text{m}$ . En una realización, el recubrimiento protector 110 puede ser suficientemente grueso para pasar el ensayo convencional ANSI/SAE 26.1-1996 con menos del 2 % de pérdida de brillo por encima de 1000 revoluciones con el fin de ser utilizado como transparencia para automoción. El recubrimiento protector 110 no tiene que tener un espesor uniforme a través de la superficie del recubrimiento funcional 108, sino que puede tener puntos o áreas altos y bajos.

15 El recubrimiento protector 110 es un recubrimiento multicapa que tiene dos o más capas de recubrimiento, como se ha descrito anteriormente. Cada capa de recubrimiento comprende uno o más materiales de óxido metálico. Por ejemplo, en una realización, el recubrimiento protector 110 puede comprender una primera capa que comprende óxido de aluminio y una segunda capa que comprende óxido de silicio

20 El sustrato con la pila de recubrimiento 112 se puede calentar y/o conformar de cualquier manera deseada, tal como la descrita anteriormente para calentar el blanco recubierto del artículo laminado.

25 La capa polimérica opcional 113 puede incluir uno o más componentes poliméricos, tales como los descritos anteriormente para la capa polimérica 18. La capa polimérica 113 puede tener cualquier espesor deseado. En una realización no limitante, la capa polimérica 113 puede tener un espesor superior a 10 nm (100 Å), tal como superior a 50 nm (500 Å), tal como superior a 100 nm (1000 Å), tal como superior a 1 mm, tal como superior a 10 mm, tal como en el intervalo de 10 nm (100 Å) a 10 mm. La capa polimérica 113 puede ser una capa permanente (es decir, no destinada a su eliminación) o puede ser una capa temporal. Por "capa temporal" se entiende una capa destinada a su eliminación, tal como, pero no limitado a, eliminación por combustión o lavado con un disolvente, en una etapa de procesamiento subsiguiente. La capa polimérica 113 se puede formar por cualquier método convencional.

35 El artículo monolítico 100 es particularmente útil como transparencia para automoción. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "transparencia para automoción" se refiere a una luz de posición de automóvil, luz trasera, techo corredizo, techo solar y similares. La "transparencia" puede tener una transmisión de luz visible de cualquier cantidad deseada, por ejemplo, del 0 % al 100 %. Para las áreas de visión, la transmisión de luz visible preferentemente es superior al 70 %. Para las áreas sin visión, la transmisión de luz visible puede ser inferior al 70 %.

40 Si la capa 102 con solo el recubrimiento funcional 108 se utilizara como transparencia para el automóvil, tal como luz de posición, el recubrimiento funcional de baja emisividad 108 podría reducir la energía solar que pasa al automóvil, pero también podría promover un efecto invernadero atrapando energía térmica dentro del automóvil. El recubrimiento protector 110 de la invención supera este problema proporcionando una pila de recubrimiento 112 que tiene un recubrimiento funcional de baja emisividad 108 (por ejemplo, emisividad de 0,1 o menos) en un lado de la pila de recubrimiento 112 y un recubrimiento protector de alta emisividad 110 (por ejemplo, emisividad de 0,5 o más) en el otro lado. Las capas de metal reflectante solar en el recubrimiento funcional 108 reducen la energía solar que pasa al interior del automóvil y el recubrimiento protector de alta emisividad 110 reduce el efecto invernadero y permite que se elimine la energía térmica dentro del automóvil. Adicionalmente, la capa 110 (o capa 17) puede ser absorbente solar en una o más de las regiones UV, IR y/o visibles del espectro electromagnético.

50 Con referencia a la Figura 3, el artículo 100 puede colocarse en un automóvil con el recubrimiento protector 110 orientado hacia un primer lado 114 del automóvil y la capa 102 orientada hacia un segundo lado 116 del automóvil. Si el primer lado 114 está orientado hacia el exterior del vehículo, la pila de recubrimiento 112 reflejará la energía solar debido a las capas reflectantes presentes en el recubrimiento funcional 108. Sin embargo, debido a la alta emisividad, por ejemplo superior a 0,5, de la pila de recubrimiento 112, al menos parte de la energía térmica será absorbida. Cuanto mayor sea la emisividad de la pila de recubrimiento 112, más energía térmica será absorbida. El recubrimiento protector 110, además de proporcionar una mayor emisividad a la pila de recubrimiento 112, también protege el recubrimiento funcional 108 menos duradero de daños mecánicos y químicos. La capa polimérica opcional 113 también puede proporcionar durabilidad mecánica y/o química.

60 Como alternativa, si el primer lado 114 está orientado hacia el interior del vehículo, el artículo 100 todavía proporciona reflectancia solar debido a las capas metálicas en el recubrimiento funcional 108. Sin embargo, la presencia del recubrimiento protector 110 reduce la reflectancia de la energía térmica absorbiendo la energía térmica para evitar que la energía térmica caliente el interior del coche para elevar su temperatura y reduce el efecto invernadero. La energía térmica del interior del vehículo es absorbida por el recubrimiento protector 110 y no se refleja de nuevo hacia el interior del vehículo.

65 Aunque es particularmente útil para transparencias para automóviles, la pila de recubrimiento de la invención no debe

considerarse limitada a aplicaciones automotrices. Por ejemplo, la pila de recubrimiento se puede incorporar en una unidad de vidrio aislante convencional (IG), por ejemplo, se puede proporcionar sobre una superficie, ya sea una superficie interna o externa, de una de las hojas de vidrio que forman la unidad de IG. Si se encuentra sobre una superficie interior en el espacio de aire, la pila de recubrimiento no tiene que ser mecánica y/o químicamente tan duradera como debería serlo si estuviera sobre una superficie exterior. Adicionalmente, la pila de recubrimiento se podría usar en una ventana ajustable de manera estacional, tal como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 4.081.934. Si se encuentra sobre una superficie exterior de la ventana, el recubrimiento protector debe ser lo suficientemente grueso para proteger el recubrimiento funcional de daños mecánicos y/o químicos. La invención también podría usarse como ventana monolítica.

Los siguientes ejemplos ilustran el fondo de la presente invención. Todas las partes y porcentajes en los siguientes ejemplos, así como en toda la memoria descriptiva, son en peso a menos que se indique lo contrario.

#### **Ejemplo 1 (no de acuerdo con la presente invención)**

Se prepararon varias muestras de recubrimientos funcionales con diferentes recubrimientos protectores de la invención y se analizaron para detectar la durabilidad, la turbidez ligera dispersada desarrollada después de la abrasión de Taber y la emisividad. Los recubrimientos funcionales no se optimizaron para propiedades mecánicas u ópticas, sino que se utilizaron simplemente para ilustrar las propiedades relativas, por ejemplo, la durabilidad, la emisividad y/o la turbidez, de un sustrato recubierto funcionalmente que tiene un recubrimiento protector. Los métodos de preparación de dichos recubrimientos funcionales se describen, por ejemplo, pero no se consideran limitantes, en las patentes de Estados Unidos n.º 4.898.789 y 6.010.602.

Las muestras de ensayo se produjeron recubriendo diferentes recubrimientos funcionales como se describe a continuación (sobre vidrio transparente de sosa calcárea común) con recubrimientos protectores de óxido de aluminio que tienen un espesor en el intervalo de 30 nm (300 Å) a 1,5 µm. Los recubrimientos funcionales utilizados en los ensayos tienen una alta reflectancia infrarroja solar y una baja emisividad característica y están compuestos de películas delgadas de interferencia multicapa obtenidas depositando capas alternas de estannato de zinc y plata por deposición por vacío de pulverización por magnetrón (MSVD). Para las muestras descritas a continuación, normalmente en el recubrimiento funcional estaban presentes dos capas de plata y tres capas de estannato de zinc. Las capas de imprimación de metal de titanio fino también se usan en los recubrimientos funcionales sobre las capas de plata para proteger las capas de plata de la oxidación durante la deposición de MSVD de las capas de estannato de óxido zinc y para sobrevivir al calentamiento para doblar el sustrato de vidrio. Los dos recubrimientos funcionales usados en los siguientes ejemplos difieren principalmente en la capa fina más exterior del recubrimiento multicapa, siendo uno Ti metálico y el otro óxido, TiO<sub>2</sub>. El espesor de la capa exterior de Ti o TiO<sub>2</sub> está en el intervalo de 1 nm (10 Å) a 10 nm (100 Å). Ejemplos alternativos que son igualmente aplicables pero que no se prepararon son recubrimientos funcionales sin una capa exterior de Ti o TiO<sub>2</sub> o diferentes capas exteriores metálicas o de óxido. Los recubrimientos funcionales utilizados para los ejemplos que tienen la capa exterior de Ti delgada tienen un color reflectante azul después del calentamiento y con la capa exterior de TiO<sub>2</sub> tienen un color reflectante verde después del calentamiento. Pueden conseguirse otros colores reflectantes resultantes de recubrimientos funcionales después del calentamiento que se pueden proteger con un recubrimiento protector cambiando el espesor de las capas de estannato de plata y zinc individuales en el recubrimiento funcional.

Los recubrimientos protectores de óxido de aluminio delgado o grueso para los siguientes ejemplos se depositaron mediante pulverización catódica reactiva bipolar, de media frecuencia, con doble magnetrón pulsado de Al en un Airco ILS 1600, modificado especialmente para alimentar dos de los tres objetivos. La energía fue proporcionada por una fuente de alimentación DC de Pinnacle® Dual Energy (AE) de Advanced Energy y un accesorio de conmutación Astral®, que convierte el suministro de DC en un suministro bipolar y pulsado. Los sustratos de vidrio con el recubrimiento funcional se introdujeron en la máquina de recubrimiento de MSVD de ILS 1600 de Airco que tiene una atmósfera de oxígeno/argón reactiva con oxígeno. Se pulverizaron dos cátodos de aluminio durante diferentes tiempos para lograr los recubrimientos de óxido de aluminio de diferentes espesores sobre los recubrimientos funcionales.

Se prepararon tres cupones de muestra (muestras A-C) y se evaluaron como sigue:

Muestra A – Piezas de 4 pulgadas por 4 pulgadas (10 cm por 10 cm) de vidrio flotado transparente de 2 mm de espesor disponible en el mercado en PPG Industries, Inc., de Pittsburgh, Pensilvania.

Muestra B – Se usaron piezas de 4 pulgadas por 4 pulgadas (10 cm por 10 cm) de cupones de vidrio transparente de 2 mm de espesor con un recubrimiento funcional de baja emisividad experimental de aproximadamente 160 nm (1600 Å) de color reflectante verde producido por MSVD (como se ha descrito anteriormente) y sin protección con recubrimientos protectores de óxido de aluminio como muestra de control.

Muestra C – Se usaron piezas de 4 pulgadas por 4 pulgadas (10 cm por 10 cm) de cupones de vidrio transparente de 2 mm de espesor con un recubrimiento funcional experimental de aproximadamente 160 nm (1600 Å) de color azul reflectante producido por MSVD pero que además tiene óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de 1,53 micrómetros de espesor depositado sobre el recubrimiento funcional.

Las muestras replicadas A-C se analizaron de acuerdo con un ensayo de abrasión de Taber convencional (ANSI/SAE 26.1-1996) y los resultados se muestran en la Figura 4. Las mediciones de densidad de rayado (SD) después de Taber

para un número dado de ciclos se determinaron mediante mediciones de microscopio de la longitud total de rayado de todos los arañazos en un área de  $\mu\text{m}$  cuadrados usando el software de digitalización y análisis de imágenes. Los cupones de la muestra C (recubrimiento protector) mostraron una densidad de rayado más baja que los cupones de la muestra B (recubiertos funcionalmente). Los cupones de la Muestra C tenían aproximadamente la misma durabilidad que los cupones de vidrio no recubiertos de la Muestra A. Se obtuvieron los resultados de Taber para el recubrimiento protector "tal como quedó depositado", lo que significa que los cupones de vidrio recubiertos no se calentaron después de la deposición MSVD del recubrimiento protector. Se espera que los resultados de la densidad de rayado mejoren (es decir, la densidad de rayado para pocos ciclos de Taber debería disminuir) tras el calentamiento del sustrato recubierto debido al aumento de la densidad de la pila de recubrimiento calentada. Por ejemplo, los sustratos recubiertos podrían calentarse desde temperatura ambiente a una temperatura máxima en el intervalo de  $640^{\circ}\text{C}$  a  $704^{\circ}\text{C}$  y enfriarse durante un periodo de tiempo de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos.

La Figura 5 muestra la turbidez de luz dispersa promedio frente a los ciclos de Taber (de acuerdo con la norma ANSI/SAE 26.1-1996) para las muestras replicadas A y C como se ha descrito anteriormente. La muestra A es un vidrio no recubierto utilizado como control. Los resultados indican que la turbidez que se desarrolla para la muestra C después de 1000 ciclos es cercana al 2 %, el mínimo aceptable especificado por ANSI para la seguridad del acristalamiento para automoción. Se espera que una modesta mejora en la durabilidad del recubrimiento protector resulte en menos del 2 % de turbidez después de 1000 ciclos de Taber, excediendo las especificaciones de seguridad de ANSI para el acristalamiento para automoción.

La Figura 6 muestra el efecto de un recubrimiento protector depositado a diferentes presiones de vacío del proceso MSVD sobre dos recubrimientos funcionales diferentes. Las muestras mostradas en la Figura 6 son cupones de 2 mm de espesor de vidrio flotado transparente con los siguientes recubrimientos depositados sobre el mismo:

Muestra D – muestra de control; nominalmente de 160 nm (1600 Å) de espesor, que no tiene recubrimiento protector.

Muestra E – muestra de control; nominalmente de 160 nm (1600 Å) de espesor, que no tiene recubrimiento protector.

Muestra F (HP) – el recubrimiento funcional de la Muestra D más la pulverización catódica de un recubrimiento protector de óxido de aluminio depositado como se ha descrito anteriormente a una presión de vacío del proceso MSVD de 8  $\mu\text{m}$  de oxígeno y argón.

Muestra F (LP) – el recubrimiento funcional de la Muestra D más la pulverización catódica de un recubrimiento protector de óxido de aluminio depositado como se ha descrito anteriormente a una presión de vacío del proceso MSVD de 4  $\mu\text{m}$  de oxígeno y argón.

Muestra G (HP) – el recubrimiento funcional de la Muestra E más la pulverización catódica de un recubrimiento protector de óxido de aluminio depositado como se ha descrito anteriormente a una presión de vacío del proceso MSVD de 8  $\mu\text{m}$  de oxígeno y argón.

Muestra G (LP) – el recubrimiento funcional de la Muestra E más la pulverización catódica de un recubrimiento protector de óxido de aluminio depositado como se describe anteriormente a una presión de vacío del proceso MSVD de 4  $\mu\text{m}$  de oxígeno y argón.

Como se muestra en la Figura 6, a medida que aumenta el espesor del recubrimiento protector, también aumenta la emisividad de la pila de recubrimiento. Con un espesor de recubrimiento protector de aproximadamente 1,5 mm, la pila de recubrimiento tenía una emisividad superior a aproximadamente 0,5.

La Figura 7 muestra los resultados de las mediciones de la densidad de rayado después de 10 ciclos de abrasión de Taber para las muestras F (HP), F (LP), G (HP) y G (LP) descritas anteriormente. Las muestras de control funcionales D y E sin recubrimiento protector tenían densidades iniciales de rayado del orden de aproximadamente  $45\text{ mm}^{-1}$  a  $50\text{ mm}^{-1}$ . Como se muestra en la Figura 7, la aplicación de un recubrimiento protector (incluso del orden de menos de 80 nm (800 Å)) mejora la durabilidad de la pila de recubrimiento resultante.

La Figura 8 muestra los resultados de las mediciones de densidad de rayado después de 10 ciclos de abrasión de Taber para las siguientes muestras de recubrimientos funcionales reflectantes azules o verdes con recubrimientos protectores de óxido de aluminio de 30 nm (300 Å), 50 nm (500 Å) y 70 nm (700 Å):

Muestra H – el recubrimiento funcional de la Muestra D más la pulverización catódica de un recubrimiento protector de óxido de aluminio depositado como se ha descrito anteriormente por MSVD.

Muestra I – el recubrimiento funcional de la Muestra E más la pulverización catódica de un recubrimiento protector de óxido de aluminio depositado como se ha descrito anteriormente por MSVD.

Tal como se muestra en el lado derecho de la Figura 8, calentar la pila de recubrimiento de la invención mejora la durabilidad de la pila de recubrimiento. Los recubrimientos en el lado derecho de la Figura 8 se calentaron por inserción en un horno a  $538^{\circ}\text{C}$  ( $1300^{\circ}\text{F}$ ) durante 3 minutos, y después se retiraron y se colocaron en un horno a  $204^{\circ}\text{C}$  ( $400^{\circ}\text{F}$ ) durante 5 minutos, después de lo cual las muestras recubiertas se retiraron y se les permitió enfriar en condiciones ambientales.

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

Este Ejemplo ilustra el efecto del recubrimiento protector de la invención sobre la transmitancia de la luz visible de un sustrato recubierto durante el calentamiento.

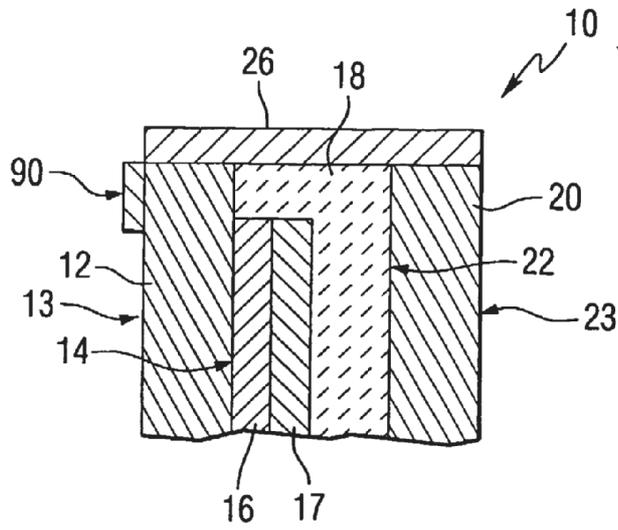
5 Se preparó una pieza de vidrio (Muestra J) que tenía un recubrimiento de control solar reflectante de infrarrojos convencional sin recubrimiento protector y se preparó otra pieza de vidrio (Muestra K) que tenía el mismo recubrimiento de control solar reflectante de infrarrojos pero con un recubrimiento protector. El recubrimiento protector en este ejemplo era una mezcla de sílice y alúmina (70 % en peso de alúmina y 30 % en peso de sílice con un espesor de 60 nm (600 Å) a 70 nm (700 Å)). Las dos muestras se calentaron en un horno convencional y se midió el porcentaje de transmitancia de luz visible (L<sub>ta</sub>) de las dos muestras a diferentes porcentajes de calentamiento. Los valores de los "porcentaje de calentamiento" en la Figura 9 representan el presupuesto térmico de los sustratos calentados sobre la base de un valor de referencia (0 %). Por "presupuesto térmico" se entiende la temperatura más alta alcanzada y el tiempo total de calentamiento. Cuando mayor era el porcentaje de calentamiento, más caliente se calentaban las muestras. Como se verá en la Línea B de la Figura 9, cuando la muestra J recubierta sin protección se calienta por encima del valor de referencia, la transmitancia de luz visible disminuye y cae por debajo del 75 por ciento a un porcentaje de calentamiento de aproximadamente el 20 %. Como apreciará un experto en la técnica del automóvil, la transmitancia de luz visible por debajo de aproximadamente el 75 por ciento no es deseable para la mayoría de las aplicaciones de parabrisas. Sin embargo, como se observa también en la Figura 9, la Muestra K recubierta con protección bajo las mismas condiciones de calentamiento mantiene la transmitancia de la luz visible por encima del 75 por ciento, incluso al 40 por ciento de calentamiento (Línea A). Por lo tanto, el recubrimiento protector permite que un sustrato recubierto funcionalmente se caliente a temperaturas más altas y/o durante períodos de tiempo más largos sin afectar negativamente a la transmisión de luz visible. Esta característica sería ventajosa para operaciones tales como curvatura profunda u operaciones similares en las que se desea un calentamiento prolongado.

25 Los expertos en la técnica apreciarán fácilmente que se pueden hacer modificaciones a la invención sin apartarse de los conceptos descritos en la descripción anterior. Por ejemplo, aunque en la realización preferida del artículo laminado solo una capa incluye un recubrimiento funcional, debe entenderse que la invención también se podría poner en práctica de forma que las dos capas tengan un recubrimiento funcional o una capa que tiene un recubrimiento funcional y la otra capa que tiene un recubrimiento no funcional, por ejemplo, un recubrimiento fotocatalítico. Por consiguiente, las realizaciones particulares descritas en detalle en la presente memoria son solo ilustrativas y no limitan el alcance de la invención, que se ha de dar a toda la amplitud de las reivindicaciones adjuntas y todos y cada uno de sus equivalentes.

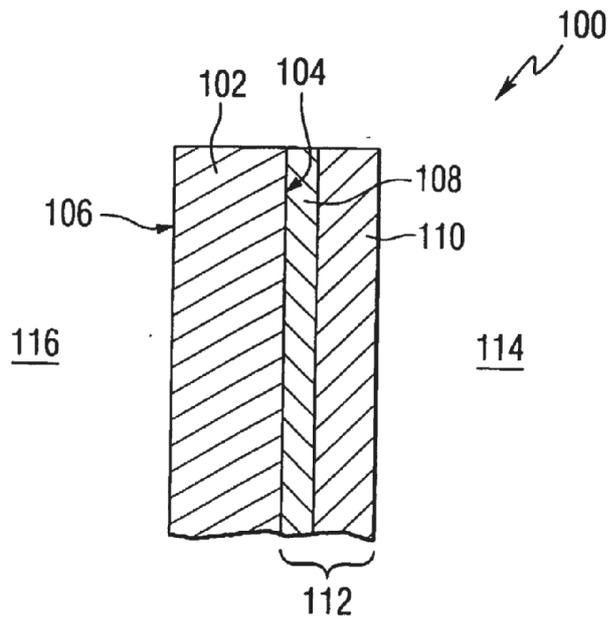
**REIVINDICACIONES**

1. Un artículo, que comprende:

- 5 un sustrato de vidrio;  
un recubrimiento funcional que tiene una emisividad inferior a 0,4 depositado sobre al menos una parte del sustrato;  
y  
10 un recubrimiento protector depositado sobre al menos una parte del recubrimiento funcional,  
en el que el recubrimiento funcional y el recubrimiento protector definen una pila de recubrimiento,  
en el que el recubrimiento protector proporciona a la pila de recubrimiento una emisividad que se incrementa entre  
el 10 y el 3000 % comparada con la emisividad del recubrimiento funcional solo,  
en el que el recubrimiento protector tiene un espesor en el intervalo de más de 10 nm (100 Angstrom) a menos de  
o igual a 10 micrómetros y el recubrimiento protector tiene un índice de refracción en el intervalo de 1,4 a 2 y  
15 en el que el recubrimiento protector comprende una primera capa formada sobre al menos una parte del  
recubrimiento funcional y una segunda capa formada sobre al menos una parte de la primera capa, en donde la  
primera capa tiene un espesor en el intervalo de 5 a 25 nm (50 a 250 Angstrom) y comprende del 50 % en peso al  
100 % en peso de alúmina y del 50 % en peso al 0 % en peso de sílice y la segunda capa tiene un espesor en el  
intervalo de 5 a 200 nm (50 a 2000 Angstrom) y comprende del 50 % en peso al 100 % en peso de sílice y del  
50 % en peso al 0 % en peso de alúmina.



**FIG. 1**



**FIG. 3**

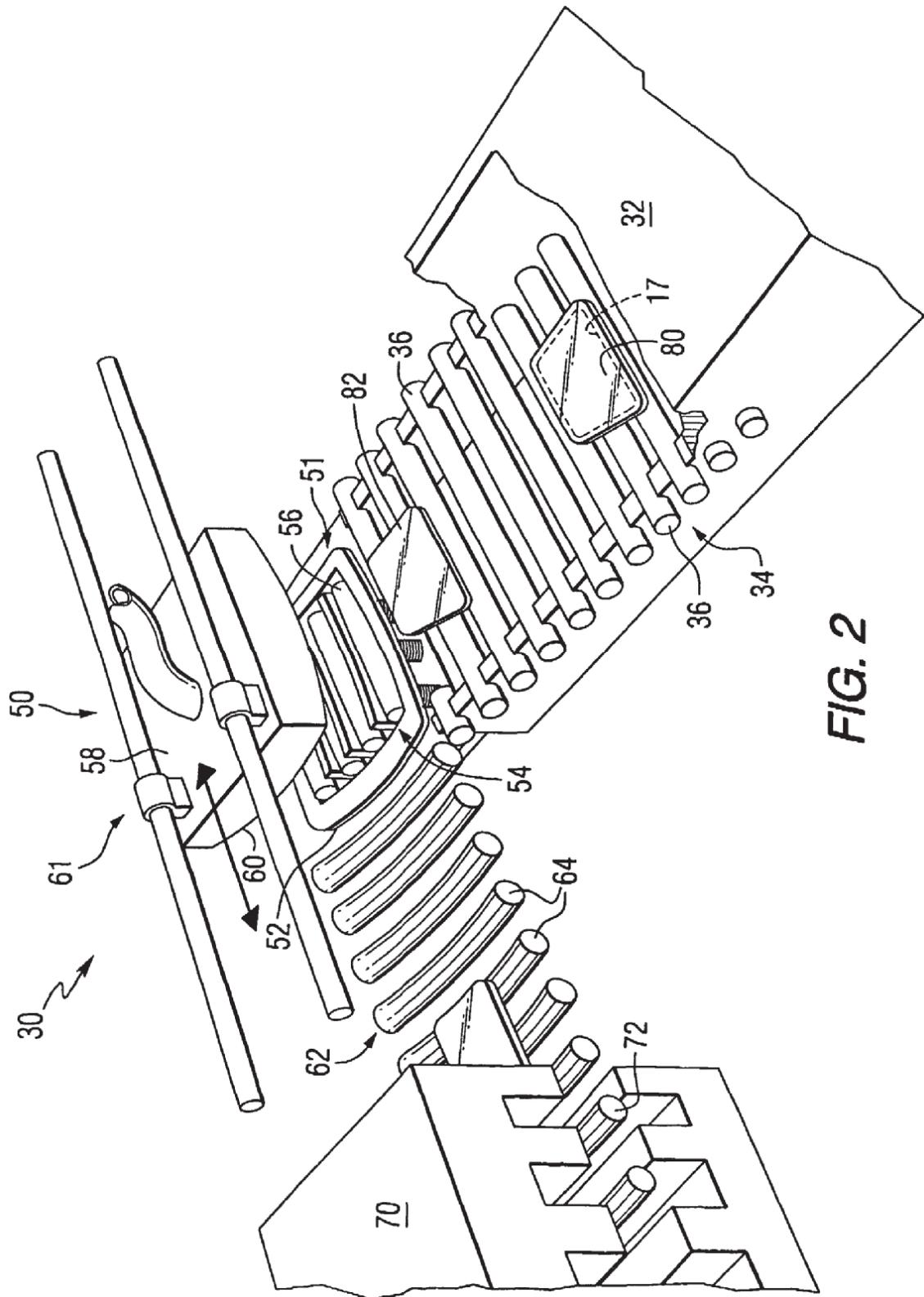


FIG. 2

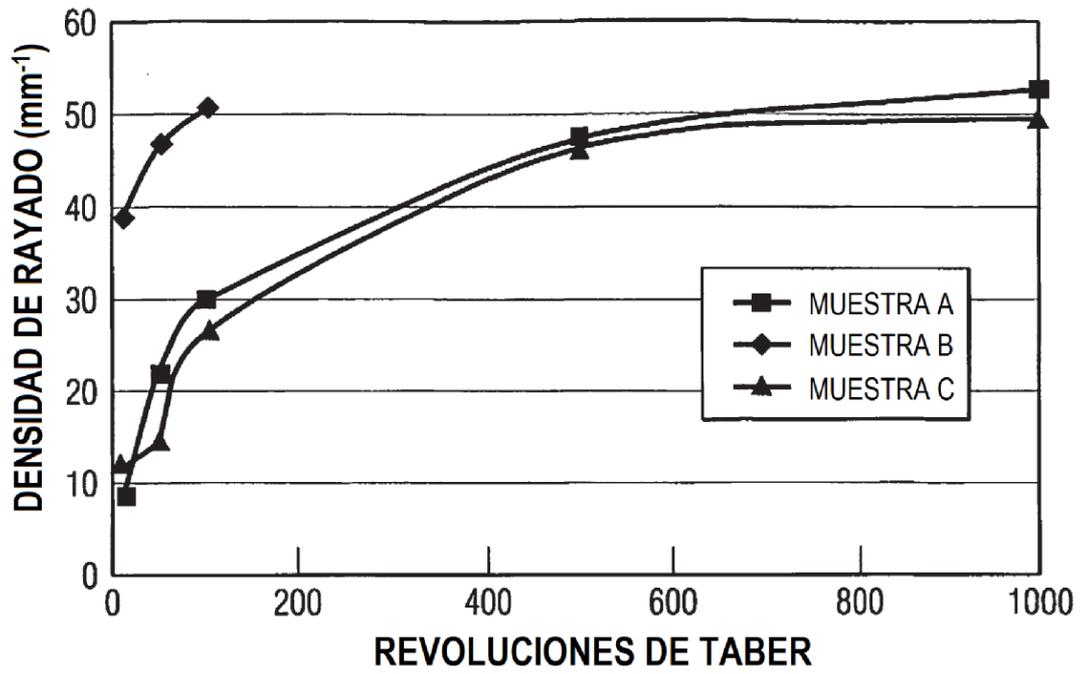


FIG. 4

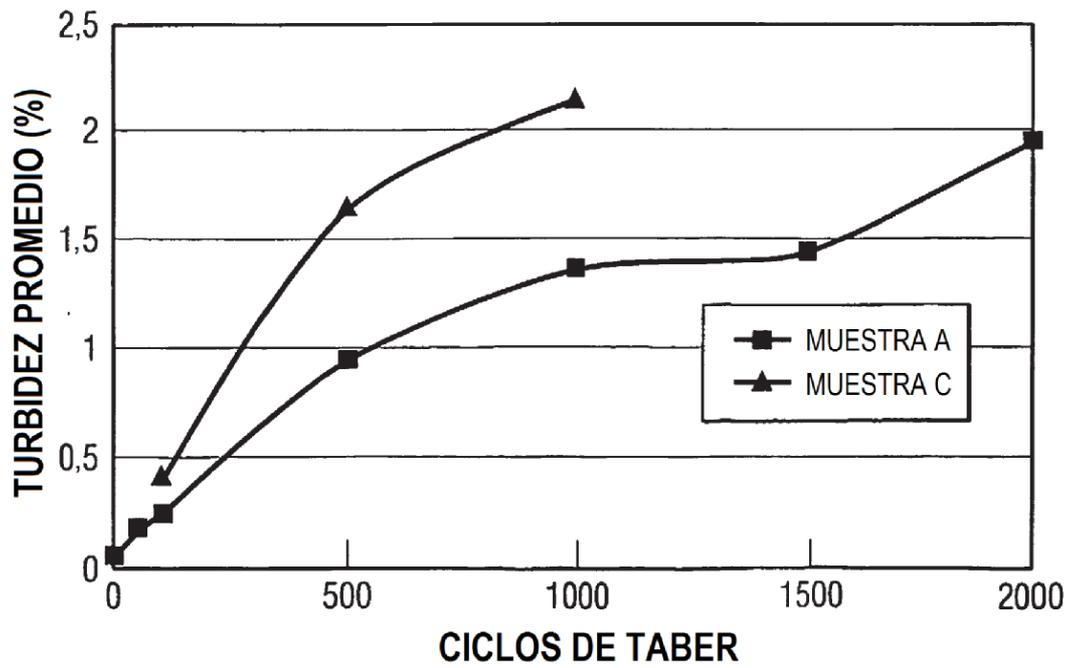
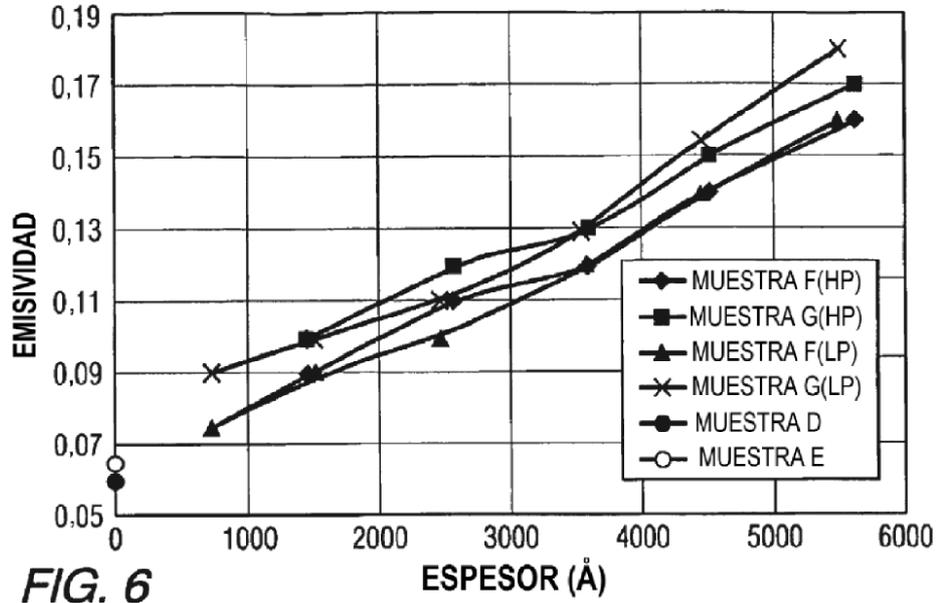


FIG. 5



SD (10 CICLOS DE TABER) FRENTE A ESPESOR DE LA CUBIERTA DE  $Al_2O_3$

