

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 721**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2011 PCT/US2011/001674**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.04.2012 WO12050596**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2011 E 11779242 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2627615**

54 Título: **Revestimiento exterior de óxido de zirconio dopado con óxido de gadolinio y/o método para la preparación del mismo**

30 Prioridad:

**14.10.2010 US 923936**

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

**25.09.2017**

73 Titular/es:

**GUARDIAN INDUSTRIES CORP. (100.0%)  
2300 Harmon Road  
Auburn Hills, MI 48326-1714, US**

72 Inventor/es:

**IMRAN, MUHAMMAD**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 633 721 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

Revestimiento exterior de óxido de zirconio dopado con óxido de gadolinio y/o método para la preparación del mismo

5 **Campo de la invención**

Determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención se refieren a un artículo recubierto que incluye al menos una capa reflectante de infrarrojos (IR) de un material tal como plata o similares en un recubrimiento de baja E. En determinadas realizaciones, al menos una capa del recubrimiento es de óxido de zirconio o lo incluye, (por ejemplo,  $ZrO_x$ ), el cual está dopado con gadolinio (Gd) y/u óxido de gadolinio (por ejemplo,  $Gd_xO_y$ ). En determinadas realizaciones ilustrativas, la provisión de una capa que comprende óxido de zirconio dopado con Gd produce un recubrimiento que tiene menor tensión y mayor durabilidad. Cuando se proporciona una capa que comprende óxido de zirconio dopado con Gd como la capa más externa o capa de revestimiento exterior del artículo recubierto (por ejemplo, sobre una capa basada en nitruro de silicio), esto da como resultado una durabilidad mejorada, y una estabilidad química y térmica para el recubrimiento, en determinadas realizaciones ilustrativas. Así, en determinadas realizaciones ilustrativas, la durabilidad del artículo recubierto se puede mejorar si se desea. Los artículos recubiertos del presente documento se pueden usar en el contexto de las unidades de ventana con vidrio aislante (IG), ventanas de automóviles, o en otras aplicaciones adecuadas tales como aplicaciones de ventanas monolíticas, ventanas laminadas y/o similares.

20 **Antecedentes y sumario de realizaciones ilustrativas de la invención**

Los artículos recubiertos son conocidos en la técnica para su uso en aplicaciones de ventanas tales como unidades de ventana con vidrio aislante (IG), ventanas de automóviles, ventanas monolíticas y/o similares. En determinadas realizaciones ilustrativas, los diseñadores de artículos recubiertos se esfuerzan con frecuencia por lograr una combinación de alta transmisión visible, baja emisividad (o baja emitancia) y/o baja resistencia laminar ( $R_s$ ). La alta transmisión visible puede permitir el uso de los artículos recubiertos en aplicaciones en las que se desean estas características tales como, por ejemplo, en aplicaciones de ventanas de arquitectura o de vehículos, en las que las características de baja emisividad (baja E) y baja resistencia laminar permiten que tales artículos recubiertos bloqueen cantidades significativas de radiación IR de modo que se reduzca, por ejemplo, un calentamiento indeseado del interior de un vehículo o de un edificio. Así, normalmente para recubrimientos usados en vidrio para arquitectura a fin de bloquear cantidades significativas de radiación IR, con frecuencia se desea una alta transmisión en el espectro visible. Sin embargo, también se desean una baja transmitancia y/o una alta reflectancia en la zona o zonas del IR y/o IR cercano del espectro, a fin de reducir, por ejemplo, un calentamiento indeseado del interior de un vehículo o de un edificio.

En determinadas realizaciones ilustrativas, se puede proporcionar un revestimiento exterior sobre un recubrimiento con baja E o similar a fin de aumentar la durabilidad. En algunos casos, sin embargo, estos revestimientos exteriores experimentan tensiones según están depositados, o pueden experimentar tensiones tras ser calentados, durante un tratamiento térmico, flexión térmica, templado térmico y similares. En determinados casos, la tensión de estos revestimientos exteriores puede influir negativamente en la durabilidad global del recubrimiento. Por tanto, a veces puede ser deseable proporcionar una unidad de ventana u otro artículo de vidrio con un revestimiento exterior más durable.

45 En vista de todo lo anterior, se entenderá que existe la necesidad en la técnica de una capa y/o revestimiento exterior que se pueda incorporar en y/o sobre un apilamiento de baja E a fin de aumentar la durabilidad global del artículo recubierto. Determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención se refieren a un artículo recubierto que es durable, tiene una estabilidad térmica incrementada, y tiene un efecto reducido sobre las características ópticas. Determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención se refieren también a un método para la preparación del mismo.

50 Determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención se refieren a un artículo recubierto que comprende un sustrato que soporta un recubrimiento multicapa sobre una superficie principal del mismo. El recubrimiento comprende un recubrimiento de baja E y una capa que comprende óxido de zirconio dopado con gadolinio (Gd) sobre el recubrimiento de baja E, y posiblemente en contacto con el mismo. El recubrimiento de baja E comprende, alejándose del sustrato: una primera capa dieléctrica, una capa reflectante de IR que comprende plata, y una segunda capa dieléctrica. La capa que comprende óxido de zirconio dopado con Gd incluye de un 1 a un 20 % en peso de Gd.

60 Son conocidos los recubrimientos basados en gadolinia, por ejemplo, en la solicitud de patente en Estados Unidos US 2008/0 044 663 A1. En este documento se divulga una capa cerámica basada en gadolinia y zirconia como componente de un motor de turbina. Asimismo, de la publicación Krisna et al. "Structure and optical properties of nano crystalline gadolinium doped zirconia thin films" (*International Journal of Modern Physics B*, 2002, vol. 16, n.º 26, págs. 4017-4025), se conocen películas finas que se depositan sobre sustratos de cuarzo usando un proceso de inmersión sencillo. Vasil'eva et al. divulgan en la publicación "Using new film-forming materials - gadolinium zirconate and lutetium zirconate - to obtain high-quality optical coatings" (*Journal of Optical Technology*, 2007, vol. 74, n.º 10,

págs. 712-716) parámetros ópticos mejorados obtenidos por el uso de películas finas de zirconato de gadolinio y zirconato de lutecio.

5 Aún más, del documento FR 1493 822 A se conocen artículos recubiertos con propiedades de abrasión y corrosión mejoradas que están recubiertos con un óxido de silicio, aluminio, zirconio, cerio, gadolinio o titanio.

10 Determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención se refieren a un artículo recubierto que comprende un recubrimiento funcional proporcionado sobre una superficie principal de un sustrato de vidrio. Se proporciona una capa de revestimiento exterior sobre el recubrimiento funcional y/o como la capa más externa del recubrimiento funcional. La capa de revestimiento exterior comprende óxido de zirconio dopado con gadolinio (Gd).

15 De acuerdo con determinadas realizaciones ilustrativas, el artículo recubierto se trata térmicamente junto con el recubrimiento. De acuerdo con determinadas realizaciones ilustrativas, el recubrimiento tiene una tensión de compresión residual neta tras el tratamiento térmico y tiene una tensión de tracción reducida en comparación con un recubrimiento que carece de Gd en la capa que comprende óxido de zirconio dopado con Gd. De acuerdo con determinadas realizaciones ilustrativas, la capa de revestimiento exterior pasa por unos cuantos cambios de fase durante el tratamiento térmico en comparación con una capa de revestimiento exterior que carece de Gd.

20 Determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención se refieren a un método para preparar un artículo recubierto que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio. Se dispone una primera capa dieléctrica, directa o indirectamente, sobre el sustrato de vidrio. Se dispone una capa reflectante de IR sobre la primera capa dieléctrica. Se dispone una segunda capa dieléctrica sobre la capa reflectante de IR. Se deposita mediante pulverización por bombardeo iónico una capa de revestimiento exterior que comprende óxido de zirconio dopado con gadolinio (Gd) sobre la segunda capa dieléctrica, siendo la capa de revestimiento exterior la capa más externa del recubrimiento. El sustrato de vidrio se trata térmicamente junto con el recubrimiento depositado sobre el mismo. La capa de revestimiento exterior comprende de un 1 a un 20 % en peso de Gd.

30 Determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención se refieren a un método para preparar un artículo recubierto que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio. Se proporciona el sustrato de vidrio. Se dispone una capa funcional, directa o indirectamente, sobre el sustrato de vidrio, siendo la capa funcional una capa reflectante de IR. Se deposita mediante pulverización por bombardeo iónico una capa de revestimiento exterior que comprende óxido de zirconio dopado con gadolinio (Gd) sobre la segunda capa dieléctrica, siendo la capa de revestimiento exterior la capa más externa del recubrimiento y comprendiendo de un 1 a un 20 % en peso de Gd. El sustrato de vidrio se puede tratar térmicamente junto con el recubrimiento depositado sobre el mismo. El recubrimiento tiene una tensión de compresión residual neta y una tensión de tracción reducida en comparación con un recubrimiento que carece de Gd en la capa de revestimiento exterior.

### Breve descripción de las figuras

40 Estas y otras características y ventajas se pueden comprender mejor y más completamente con referencia a la siguiente descripción detallada de las realizaciones ilustrativas a modo de ejemplo junto con las figuras, de las cuales:

45 La FIGURA 1 es un gráfico de las diferentes fases del óxido de zirconio, y muestra la estructura de películas/capas de óxido de zirconio antes y después del calentamiento.

La FIGURA 2 es un gráfico que muestra la tensión en una capa de óxido de zirconio puro (es decir, no dopado), depositada, y después del calentamiento.

La FIGURA 3 es una vista transversal de un recubrimiento de baja E con un revestimiento exterior sobre el mismo de acuerdo con determinadas realizaciones ilustrativas de la invención.

50 La FIGURA 4 es una vista transversal de un recubrimiento que incluye una capa reflectante de IR basada en níquel y/o niobio con un revestimiento exterior basado en óxido de zirconio dopado con Gd de acuerdo con determinadas realizaciones ilustrativas de la invención.

55 La FIGURA 5 es una vista transversal de un recubrimiento que incluye capas reflectantes de IR duales con un revestimiento exterior basado en óxido de zirconio dopado con Gd de acuerdo con determinadas realizaciones ilustrativas de la invención.

La FIGURA 6 es una vista transversal de un recubrimiento que incluye un revestimiento exterior basado en óxido de zirconio dopado con Gd de acuerdo con determinadas realizaciones ilustrativas de la invención.

### Descripción detallada de realizaciones ilustrativas de la invención

60 Se hace referencia ahora más particularmente a las figuras adjuntas en las que números de referencia similares indican partes similares a lo largo de las diversas vistas.

65 Determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención hacen referencia a un artículo recubierto que incluye un revestimiento exterior basado en óxido de zirconio dopado con Gd, y/o a un método para la preparación del mismo. En determinadas realizaciones ilustrativas, se proporciona un revestimiento exterior basado en óxido de

zirconio dopado con Gd que se puede templar/tratar térmicamente.

Tal como se ha indicado anteriormente, los recubrimientos de baja E y similares se usan ampliamente en aplicaciones de ventanas tales como unidades de ventana con vidrio aislante (IG), ventanas de automóviles, ventanas monolíticas y/o similares. Estos recubrimientos a veces son susceptibles al daño en determinados casos, por ejemplo, procedente del ambiente, la manipulación y/o al ser sometido el recubrimiento a un tratamiento térmico y/o similares.

Asimismo, la durabilidad global de un recubrimiento puede verse afectada como resultado de temperaturas elevadas a las que puede estar expuesto el artículo recubierto durante el proceso de tratamiento térmico, particularmente cuando incluso una capa del recubrimiento es propensa a la tensión, cambios de fase o inestabilidad tras el calentamiento. Por tanto, hay desventajas asociadas al tratamiento térmico de determinados recubrimientos que tienen determinadas capas, en algunas realizaciones ilustrativas.

Las capas basadas en óxido de zirconio se pueden usar como capa de revestimiento exterior en recubrimientos de baja E y similares. Sin embargo, la existencia de múltiples fases, y los cambios de fase durante los procesos de tratamiento térmico de las películas basadas en óxido de zirconio pueden causar problemas de durabilidad en la capa y en todo el apilamiento debido, por ejemplo, a posibles expansiones de volumen y tensiones en la capa basada en óxido de zirconio.

El óxido de zirconio puede cristalizar en tres polimorfos, concretamente, el cúbico, el tetragonal y el monoclinico. En determinados casos, la formación de una fase específica depende de las condiciones de recubrimiento del proceso. La fase monoclinica es generalmente estable a temperatura ambiente, la fase tetragonal es generalmente estable a temperaturas entre 1200 y 2370 °C, y la fase cúbica es generalmente estable a temperaturas que son aún más elevadas. A veces es posible que coexistan a la vez fases múltiples tales como la tetragonal y la cúbica. Estas fases y sus respectivos picos se muestran en la Figura 1.

La Figura 1 muestra la estructura de una película de óxido de zirconio antes y después del calentamiento. De acuerdo con la Figura 1, la película de óxido de zirconio es cristalina antes y después del calentamiento/tratamiento térmico. La fase monoclinica del óxido de zirconio es dominante, excepto por un pico de la fase tetragonal a  $2\theta$  de  $30,224^\circ$  en la exploración de una película de óxido de zirconio térmicamente tratada.

Se ha usado óxido de zirconio "puro" como revestimiento exterior en un recubrimiento de baja E. Véase por ejemplo la patente en Estados Unidos US 7 217 461. Sin embargo, cuando se usan capas de revestimiento exterior de óxido de zirconio puro en un recubrimiento, la estabilidad térmica y la durabilidad del recubrimiento pueden disminuir.

Como se ha mencionado anteriormente, en determinados casos, la existencia de múltiples fases simultáneamente y los cambios de fase que se producen durante los procesos de calentamiento usados para las películas de óxido de zirconio pueden causar problemas de durabilidad (por ejemplo, una disminución de la durabilidad) en capas basadas en óxido de zirconio "puro" (por ejemplo, capas que consisten esencialmente en óxido de zirconio tal como, por ejemplo, capas en la que el óxido de zirconio no se ha dopado intencionadamente). Esta disminución de la durabilidad puede repercutir en el recubrimiento global que incluye una capa (o capas) basada en óxido de zirconio. Por ejemplo, la durabilidad de la capa o capas y/o el recubrimiento puede verse afectada debido a las expansiones de volumen y/o tensiones que resultan, en algunos casos, de la exposición a las temperaturas a las que se efectúa normalmente el tratamiento térmico.

Además, el uso de óxido de zirconio puro como capa y/o capa de revestimiento exterior en una apilamiento de baja E puede hacer que la película experimente una elevada tensión de compresión, según está depositada. La Figura 2 muestra la tensión en una película de óxido de zirconio que no contiene un dopante/estabilizador antes y después del tratamiento térmico. En determinadas realizaciones ilustrativas, tras el calentamiento, la tensión en una capa basada en óxido de zirconio no dopado (por ejemplo, una capa que no contiene estabilizador) cambia de compresión a tracción. En determinadas realizaciones ilustrativas, la tensión puede ser residual; por ejemplo, tensión de compresión residual, tensión de tracción residual, y/o similares.

La tensión de compresión, cuando se aplica, actúa hacia el centro de un material. Así, cuando un material se somete a tensión de compresión, el material está bajo compresión. Cuando un material se somete a tensión de tracción, por un lado, el material puede sufrir estiramiento o alargamiento. De acuerdo con esto, si hay presente demasiada tensión de tracción en una capa de un recubrimiento, la capa y/o el recubrimiento pueden sufrir deformación, agrietamiento y/u otros tipos de degradación en determinados casos. Por tanto, en determinadas realizaciones ilustrativas, puede ser más deseable para un recubrimiento tener tensión de compresión que tensión de tracción.

A fin de superar estos problemas, la capa de óxido de zirconio se dopa con gadolinio y/u óxido de gadolinio (por ejemplo, Gd y/o  $Gd_xO_y$  tal como  $Gd_2O_3$ ).

Se ha encontrado de forma sorprendente que cuando una capa basada en óxido de zirconio se dopa con gadolinio y/u óxido de gadolinio (por ejemplo, Gd y/o  $Gd_xO_y$  tal como  $Gd_2O_3$ ), se puede mejorar la estabilidad de la fase de alta temperatura del óxido de zirconio. En determinadas realizaciones ilustrativas, la capa basada en óxido de zirconio

dopada con Gd se puede usar como un revestimiento exterior en un recubrimiento de baja E. En determinadas realizaciones ilustrativas, cuando está dopado con gadolinio, una capa basada en óxido de zirconio puede ser más estable, particularmente a temperaturas más elevadas. En otras realizaciones ilustrativas, las tensiones de una capa basada en óxido de zirconio dopado con Gd pueden ser mejor controladas.

5 En determinadas realizaciones ilustrativas, cuando el revestimiento exterior de un apilamiento de baja E es de óxido de zirconio dopado con Gd o lo incluye, el recubrimiento global puede presentar una durabilidad a alta temperatura y una estabilidad térmica mejores. En algunos casos, las propiedades de estructura y morfología de la superficie de la película se pueden mejorar ventajosamente, en comparación con un óxido de zirconio no dopado, o incluso un óxido de zirconio dopado con otros materiales. Esto es particularmente cierto a temperaturas más elevadas.

15 Por ejemplo, cuando un recubrimiento se somete a un proceso de templado y/o tratamiento térmico, el calor puede causar cambios en las propiedades estructurales y morfológicas del recubrimiento. Se ha descubierto de forma sorprendente que, en determinadas realizaciones ilustrativas, el óxido de zirconio dopado con Gd es más estable a temperaturas más elevadas. Por tanto, el dopado de óxido de zirconio con gadolinio puede reducir potencialmente estos cambios estructurales en determinados casos y, en otros casos, puede ser capaz de mejorar las propiedades relacionadas con la durabilidad del recubrimiento, mejor que el óxido de zirconio no dopado y que el óxido de zirconio dopado con otros materiales.

20 Se puede observar de lo anterior que, en determinadas realizaciones ilustrativas, el óxido de zirconio dopado con gadolinio y/u óxido de gadolinio (por ejemplo,  $Gd_2O_3$  u otra estequiometría adecuada), se puede estabilizar la fase de alta temperatura del óxido de zirconio. En determinados casos, cuando se usa el óxido de zirconio dopado con Gd como revestimiento exterior en un recubrimiento, particularmente en un recubrimiento de baja E, la capa de  $ZrO_x$  dopado con Gd y el recubrimiento global tendrán mejor estabilidad térmica y durabilidad a alta temperatura. Además,

25 en determinadas realizaciones, una capa basada en óxido de zirconio dopado con Gd presentará menos tensión que el óxido de zirconio no dopado y/o el óxido de zirconio dopado con otros materiales.

30 En determinadas realizaciones ilustrativas, a pesar de las ventajas anteriores con respecto a la capa basada en óxido de zirconio dopado con Gd, el rendimiento del recubrimiento mejorará sin efectos adversos significativos sobre las características ópticas de los apilamientos de baja E.

La cantidad de gadolinio en la capa basada en óxido de zirconio es de un 1 a un 20 % en peso, más preferentemente de un 5 a un 17 % (% p/p) y, más preferentemente, de un 5 a un 15 % (% p/p).

35 Se usa un blanco metálico para depositar la capa basada en óxido de zirconio dopada con Gd en determinadas realizaciones ilustrativas. En esas realizaciones, se puede usar un blanco que comprende zirconio y gadolinio. En determinadas realizaciones ilustrativas, el blanco usado para depositar la capa de  $ZrO_x$  que incluye Gd puede incluir un sistema mixto de  $ZrO_x-GdO_x$ . El blanco puede comprender, en peso, de un 1 a un 40 % de gadolinio, más preferentemente de un 5 a un 30 % de gadolinio y siendo lo más preferente de un 5 a un 15 % de gadolinio.

40 En realizaciones ilustrativas en las que la capa basada en óxido de zirconio dopada con Gd se deposita con un blanco metálico, la capa se puede depositar en presencia de oxígeno. La cantidad de oxígeno se puede medir basándose en la potencia del blanco basado en Zr, por ejemplo, en ml de  $O_2$  por kW de potencia del blanco de Zr. En determinadas realizaciones, el oxígeno estará presente en una cantidad de 0,5 a 10 ml/kW, más preferentemente

45 de 1 a 6 ml/kW y siendo la más preferente de 2 a 4,2 ml/kW. Se entenderá, por supuesto, que se pueden usar otros ambientes en diferentes realizaciones. Tales ambientes pueden incluir gases inertes tales como Ar o similares, o mezclas de gases reactivos e inertes (por ejemplo,  $O_2$  y Ar).

50 En otras realizaciones ilustrativas, se puede usar un blanco cerámico. La deposición de la capa basada en óxido de zirconio dopado con Gd puede tener lugar a temperatura ambiente en determinados casos y/o puede tener lugar a temperaturas elevadas. En realizaciones ilustrativas, el gadolinio y el zirconio se pueden depositar en presencia de nitrógeno (por ejemplo,  $N_2$ ). Después de la deposición, y tras el calentamiento, la capa de nitruro puede llegar a oxidarse y puede dar como resultado la capa de óxido de zirconio dopado con Gd, en determinados casos.

55 La capa basada en óxido de zirconio dopado con Gd se puede usar como revestimiento exterior en determinadas realizaciones ilustrativas. Por ejemplo, una capa basada en óxido de zirconio dopado con Gd de acuerdo con determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención se puede usar como revestimiento exterior en un recubrimiento de baja E. Un "recubrimiento de baja E" es un recubrimiento que tiene una baja emisividad y puede incluir una capa reflectante de IR. La capa reflectante de IR puede comprender plata, aunque puede comprender

60 también materiales diferentes o alternativos en otras determinadas realizaciones. Otros materiales usados para la capa reflectante de IR pueden ser oro, níquel y/o níquel cromo, niobio, aleaciones de los mismos, etc.

Las Figuras 3-6 muestran determinados apilamientos de capas ilustrativas que incorporan una capa de  $ZrO_x$  que incluye Gd de acuerdo con determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención. Se pueden usar, por

65 supuesto, otros apilamientos de capas en relación con otras realizaciones ilustrativas. La capa basada en óxido de zirconio dopado con Gd se puede usar en recubrimientos distintos a los recubrimientos de baja E, y se puede

colocar en medio del apilamiento y/o más próxima al sustrato de vidrio, en otras realizaciones ilustrativas. Asimismo, en realizaciones adicionales, se puede proporcionar más de una capa basada en óxido de zirconio dopado con Gd en un recubrimiento.

5 La Figura 3 es una vista transversal de un artículo recubierto de acuerdo con una realización ilustrativa de la presente invención. El artículo recubierto incluye un sustrato 1 (por ejemplo, un sustrato de vidrio transparente, verde, bronce o azul-verde de 1-12 mm, más preferentemente de 1-10 mm y siendo el más preferente de 3-9 mm) y un recubrimiento (o sistema de capas) 30 proporcionado sobre el sustrato 1 directamente o bien indirectamente. El recubrimiento (o sistema de capas) 30 incluye: las capas dieléctricas 3 y/o 5 opcionales, una primera capa de contacto inferior 7 opcional (que está en contacto con la capa reflectante de IR 9), una primera capa reflectante de infrarrojos (IR) 9, conductora y preferentemente metálica, una primera capa de contacto superior 11 opcional (que está en contacto con la capa 9), la capa o capas dieléctricas 13 y/o 15 opcionales, y la capa basada en óxido de zirconio dopado con Gd 25, que se puede usar o no como revestimiento exterior y/o capa más externa del recubrimiento 30 en determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención.

15 Siguiendo con la descripción de la Figura 3, la capa dieléctrica 3 opcional puede ser de o puede incluir un material tal como un óxido metálico, como óxido de estaño (el cual se puede depositar en una o múltiples etapas en diferentes realizaciones de la presente invención). La capa dieléctrica 5 opcional puede ser de o puede incluir un material tal como silicio que está parcial o totalmente oxidado y/o nitrurado, en diferentes realizaciones de la presente invención (por ejemplo,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  o cualquier otra estequiometría adecuada). En determinadas realizaciones ilustrativas, las capas dieléctricas 3 y/o 5 pueden tener un espesor de 20 a 60 nm, más preferentemente de 25 a 50 nm y siendo el más preferente de 30 a 45 nm, con un espesor ilustrativo no limitante de aproximadamente 38 nm.

20 La capa reflectante de IR 9 puede ser de o puede incluir plata y/u oro o similares, en determinadas realizaciones. Sin embargo, esta invención no está tan limitada y, por ejemplo, en otras realizaciones ilustrativas la capa reflectante de IR 9 puede ser de o puede incluir otro material distinto a la plata, (por ejemplo, niobio, nitruro de niobio, níquel y/o una aleación de níquel). En determinadas realizaciones ilustrativas, la capa reflectante de IR 9 puede tener un espesor de 4 a 12 nm, más preferentemente de 4 a 10 nm y siendo el más preferente de 5 a 8 nm, con un espesor ilustrativo no limitante de aproximadamente 6,7 nm.

25 La primera capa de contacto inferior 7 opcional y la primera capa de contacto superior 11 opcional pueden ser de o pueden incluir níquel cromo, un óxido del mismo, y óxido de zinc, y/o similares. En determinadas realizaciones ilustrativas, las capas 7 y 9 pueden tener cada una de ellas un espesor inferior a 2 nm, más preferentemente inferior a 1,5 nm, y siendo el más preferente inferior a 1,2 nm. Un espesor ilustrativo no limitante para la capa 7 puede ser de aproximadamente 1,1 nm, y un espesor ilustrativo no limitante para la capa 9 puede ser de aproximadamente 0,8 nm. En realizaciones ilustrativas adicionales, la capa 7 puede tener un espesor que es ligeramente mayor que el de la capa 9. Sin embargo, en otras realizaciones ilustrativas, las capas 7 y 9 pueden tener un espesor esencialmente similar, y/o la capa 9 puede ser más gruesa que la capa 7.

30 La capa dieléctrica 13 opcional puede ser de o puede incluir un material tal como silicio que está parcial o totalmente oxidado y/o nitrurado, (por ejemplo,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  o cualquier otra estequiometría adecuada). La capa dieléctrica 15 opcional puede ser de o puede incluir un material tal como un óxido metálico, como óxido de estaño (el cual se puede depositar en una o múltiples etapas en diferentes realizaciones de la presente invención). En determinadas realizaciones ilustrativas, las capas 13 y/o 15 pueden tener un espesor de 20 a 50 nm, más preferentemente de 25 a 45 nm, siendo el más preferente de 280 a 380 nm, con un espesor ilustrativo no limitante de aproximadamente 33 nm.

35 La capa basada en óxido de zirconio dopado con Gd 25 puede ser el revestimiento exterior (por ejemplo, la capa más exterior) de un recubrimiento 30 en determinadas realizaciones ilustrativas. En determinadas realizaciones ilustrativas, el uso de un revestimiento exterior de óxido de zirconio dopado con Gd, o que lo incluye, puede dar como resultado un recubrimiento más durable y térmicamente más estable, con buenas propiedades ópticas. El óxido de zirconio "dopado con Gd", tal como se usa en el presente documento, se refiere a óxido de zirconio, en cualquier estequiometría adecuada, dopado con gadolinio y/u óxido de gadolinio (tal como  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  u otra estequiometría adecuada).

40 En determinadas realizaciones ilustrativas, solo una de las capas dieléctricas 3, 5, 13, y 15 puede estar presente en el recubrimiento. En otras realizaciones ilustrativas, más de una de las capas dieléctricas 3, 5, 13, y 15 pueden estar presentes en el recubrimiento. Asimismo, se puede usar una o ninguna de las capas de contacto en determinadas realizaciones ilustrativas. En otras realizaciones ilustrativas, tales como aquellas en las que la capa reflectante de IR comprende un material distinto a la plata, se puede usar una capa de barrera encima (por ejemplo, más alejada del sustrato de vidrio) de la capa reflectante de IR en lugar de una capa de contacto superior.

45 La Figura 4 es una vista transversal de un artículo recubierto de acuerdo con otra realización ilustrativa de la presente invención. El recubrimiento o sistema de capas 40 de la Figura 4 es similar al recubrimiento o sistema de capas 30 de la Figura 3, excepto por que la capa reflectante de IR 9 de la Figura 4 está basada en otro material distinto a la plata. Por ejemplo, la capa reflectante de IR 9 puede ser de niobio, nitruro de niobio, níquel y/o una

aleación de níquel, o cualquier otro material reflectante de IR adecuado, o puede incluirlo. Preferentemente, la capa 9 será conductora, aunque no tiene que ser necesariamente conductora en todas las realizaciones. Asimismo, la Figura 4 muestra que cuando la capa reflectante de IR está basada en un material distinto a la plata, una o ambas de las capas de contacto superior e inferior 7 y 9 opcionales pueden no ser proporcionadas en tales realizaciones  
 5 ilustrativas. En otras realizaciones ilustrativas, se puede proporcionar una capa de barrera 14 sobre la capa reflectante de IR 9, y en contacto con ella, como una alternativa a las capas de contacto, o además de las mismas.

La Figura 5 es una vista transversal de un artículo recubierto de acuerdo con otra realización ilustrativa adicional de la presente invención. El recubrimiento o sistema de capas 50 de la Figura 5 es similar al recubrimiento o sistema de capas 30 de la Figura 3, excepto por que el recubrimiento tiene dos capas reflectantes de IR. Por tanto, además de las capas presentes en la realización de la Figura 3, el artículo recubierto puede incluir también una segunda capa de contacto inferior 17 (que está en contacto con la capa reflectante de IR 19), una segunda capa reflectante de IR 19, conductora y preferentemente metálica, una segunda capa de contacto superior 21 (que está en contacto con la capa 19), una capa dieléctrica 23 y, finalmente, una capa dieléctrica 25 protectora. Las capas "de contacto" 7, 11, 17 y 21 están en contacto cada una con al menos una capa reflectante de IR (por ejemplo, una capa basada en Ag, Au, o similares). Las capas 3-25 anteriores constituyen otra realización ilustrativa de un recubrimiento de baja E 30 que se proporciona sobre un sustrato de vidrio 1.  
 10  
 15

La segunda capa de contacto inferior 17 opcional puede ser de o puede incluir níquel cromo, un óxido del mismo, y óxido de zinc, y/o similares. La segunda capa de contacto superior 21 opcional puede ser de o puede incluir níquel cromo, un óxido del mismo, y óxido de zinc, y/o similares. La capa dieléctrica 23 opcional puede ser de o puede incluir un material tal como silicio que está parcial o totalmente oxidado y/o nitrurado (por ejemplo,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  o cualquier otra estequiometría adecuada) o puede incluir un material tal como un óxido metálico, como óxido de estaño (el cual se puede depositar en una o múltiples etapas en diferentes realizaciones de la presente invención). En determinadas realizaciones ilustrativas, la capa 23 puede comprender más de una capa dieléctrica. En determinadas realizaciones ilustrativas, no todas las capas dieléctricas 3, 5, 13, 15 y 23 pueden estar presentes en el recubrimiento. En otras realizaciones ilustrativas, todas las capas dieléctricas 3, 5, 13, 15 y 23 pueden estar presentes en el recubrimiento. Asimismo, se puede usar solo una o ninguna de las capas de contacto en determinadas realizaciones ilustrativas.  
 20  
 25

La Figura 6 representa una realización ilustrativa de la presente invención. En el recubrimiento o sistema de capas 60 de la Figura 6, solo hay una capa reflectante de IR 9, y la capa 9 es de plata o la incluye. La primera capa de contacto inferior 7 y la primera capa de contacto superior 11 son ambas de níquel cromo o lo incluyen. Las capas dieléctricas 3 y 13 están presentes y son de nitruro de silicio o lo incluyen. El revestimiento exterior 25 es la capa más externa del recubrimiento, e incluye óxido de zirconio dopado con Gd.  
 30  
 35

Las realizaciones anteriores son solamente ejemplos, y no todas las capas descritas en cada realización se han de incluir en el recubrimiento global. Asimismo, en otras realizaciones ilustrativas, se pueden usar capas adicionales. Aunque diversas realizaciones ilustrativas se describen con respecto a recubrimientos de baja E, la invención no está limitada de este modo. En otras realizaciones ilustrativas, se puede usar una capa basada en óxido de zirconio dopado con Gd como revestimiento exterior sobre cualquier recubrimiento funcional. En otras realizaciones ilustrativas adicionales, se puede usar una capa basada en óxido de zirconio dopado con Gd como una capa del recubrimiento, por ejemplo, la capa puede estar entre al menos otras dos capas y en contacto con ellas. La capa basada en óxido de zirconio dopado con Gd no ha de ser necesariamente una capa de revestimiento exterior y/o la capa más externa en todas las realizaciones ilustrativas.  
 40  
 45

En determinadas realizaciones ilustrativas, en particular (si bien no se limita a la misma) cuando se usa una capa basada en óxido de zirconio dopado con Gd como revestimiento exterior (por ejemplo, como la capa más externa) en un recubrimiento de baja E, el espesor de la capa 25 puede ser de 1 a 15 nm, más preferentemente de 2,5 a 10 nm y, más preferentemente, de 3 a 7 nm, con un espesor ilustrativo de 5 nm.  
 50

El sistema de recubrimiento 30 y/o la capa 25 pueden ser dieléctricos en determinadas realizaciones ilustrativas.

Se pueden proporcionar otra capa o capas encima, dentro, o debajo del recubrimiento ilustrativo 30. Así pues, aunque el sistema de capas o recubrimiento está "sobre" o "soportado por" un sustrato 1 (directa o indirectamente), se pueden proporcionar otra capa o capas entre los mismos. Así, por ejemplo el recubrimiento 30 de la Fig. 3 y las capas del mismo se pueden considerar "sobre" o "soportados por" el sustrato 1 incluso si se proporciona otra capa o capas entre la capa 3 y el sustrato 1. En determinadas otras realizaciones ilustrativas, el recubrimiento 30 puede consistir esencialmente en las capas 3, 7, 9, 11, 13, y 25, y la capa 25 puede estar expuesta a la atmósfera (por ejemplo, la capa 25 puede ser la capa más externa del recubrimiento en determinadas realizaciones ilustrativas). Las capas de revestimiento exterior de  $\text{ZrO}_x$  que incluyen Gd descritas en el presente documento se pueden usar con relación a recubrimientos de baja E, por ejemplo, los divulgados en la publicaciones de Estados Unidos con n.º 2009/0214880; 2009/0205956; 2009/0324934; 2009/0324967; 2010/0075155; 2010/010480; 2010/279144; 2010/295330; 2011261442; y 2011/262726.  
 55  
 60

Un artículo recubierto tal como se describe en el presente documento (véanse, por ejemplo, las Figuras 3-6) puede estar o no tratado térmicamente (por ejemplo, templado) en determinadas realizaciones ilustrativas. Las expresiones  
 65

"tratamiento térmico" y "tratar térmicamente", tal como se usan en el presente documento, significan el calentamiento del artículo a una temperatura suficiente para conseguir el templado térmico y/o el endurecimiento térmico del artículo que incluye vidrio. Esta definición incluye, por ejemplo, calentar un artículo recubierto en un horno o estufa a una temperatura de al menos 550 °C, más preferentemente de al menos 580 °C, más preferentemente de al menos 600 °C, más preferentemente de al menos 620 °C, siendo la más preferente de al menos 650 °C durante un tiempo suficiente para permitir el templado y/o el endurecimiento térmico. Esto puede ser durante al menos dos minutos, o hasta 10 minutos, en determinadas realizaciones ilustrativas.

5

10 Algunas o todas las capas descritas en el presente documento se pueden disponer, directa o indirectamente, sobre el sustrato 1 mediante pulverización por bombardeo iónico u otra técnica de formación de película adecuada tal como, por ejemplo, deposición de vapor por combustión, deposición por combustión, etc.

15 Aunque la invención se ha descrito en relación con lo que actualmente se considera que es la realización más práctica y preferente, se ha de entender que la invención no está limitada a la realización divulgada sino que, por el contrario, pretende cubrir varias modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

1. Un artículo recubierto, que comprende: un recubrimiento funcional (40) proporcionado sobre una superficie principal de un sustrato de vidrio (1); una capa de revestimiento exterior (25) proporcionada sobre el recubrimiento funcional (40) y/o como la capa más externa del recubrimiento funcional (40), en donde la capa de revestimiento exterior (25) comprende óxido de zirconio dopado con gadolinio (Gd) que incluye de un 1 a un 20 % en peso de Gd.
2. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el recubrimiento funcional (40) comprende al menos una capa reflectante de IR (9) que incluye níquel y/o una aleación de níquel.
3. Un artículo recubierto de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:
- un sustrato de vidrio (1) que soporta un recubrimiento multicapa (30) sobre una superficie principal del mismo, comprendiendo el recubrimiento (30) un recubrimiento de baja E y una capa (25) que comprende óxido de zirconio dopado con gadolinio (Gd) sobre el recubrimiento de baja E, en donde el recubrimiento de baja E comprende, alejándose del sustrato: una primera capa dieléctrica (3, 5), una capa reflectante de IR (9) que comprende plata, y una segunda capa dieléctrica (13, 15), y
- en el que la capa (25) que comprende óxido de zirconio dopado con Gd incluye de un 1 a un 20 % en peso de Gd, y pudiendo el artículo recubierto ser tratado térmicamente.
4. El artículo recubierto de la reivindicación 3, en el que la capa (25) que comprende óxido de zirconio dopado con Gd es la capa más externa del recubrimiento multicapa (30).
5. El artículo recubierto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 3 a 4, en el que la capa (25) que comprende óxido de zirconio dopado con Gd comprende de un 5 a un 17 % en peso de Gd, preferentemente de un 5 a un 15 % en peso de Gd.
6. El artículo recubierto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 3 a 5, pudiendo el artículo recubierto ser tratado térmicamente junto con el recubrimiento multicapa (30) y teniendo el recubrimiento multicapa (30) una tensión de compresión residual neta tras el tratamiento térmico.
7. El artículo recubierto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 3 a 6, en el que la capa (25) que comprende óxido de zirconio dopado con Gd tiene un espesor de 1 a 15 nm, preferentemente de 2,5 a 10 nm, siendo el más preferente de 3 a 7 nm.
8. El artículo recubierto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, en el que la capa que comprende óxido de zirconio dopado con Gd está directamente en contacto con el recubrimiento de baja E.
9. Un método para la preparación de un artículo recubierto que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el método:
- disponer una primera capa dieléctrica, directa o indirectamente, sobre el sustrato de vidrio;
- disponer una capa reflectante de IR sobre la primera capa dieléctrica;
- disponer una segunda capa dieléctrica sobre la capa reflectante de IR;
- depositar mediante pulverización por bombardeo iónico una capa de revestimiento exterior que comprende óxido de zirconio dopado con gadolinio (Gd) sobre la segunda capa dieléctrica, siendo la capa de revestimiento exterior la capa más externa del recubrimiento; y
- tratar térmicamente el sustrato de vidrio con el recubrimiento sobre el mismo, en donde la capa de revestimiento exterior comprende de un 1 a un 20 % en peso de Gd.
10. El método de la reivindicación 9, en el que tras el tratamiento térmico, el recubrimiento tiene una tensión de compresión residual neta.
11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en el que tras el tratamiento térmico, el recubrimiento tiene una tensión de tracción reducida en comparación con un recubrimiento que carece de Gd en la capa de revestimiento exterior.
12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9, 10 u 11, en el que la capa de revestimiento exterior se deposita mediante pulverización por bombardeo iónico a partir de un blanco metálico, preferentemente en donde la capa que comprende óxido de zirconio dopado con gadolinio (Gd) se deposita mediante pulverización por bombardeo iónico a partir de un blanco metálico en presencia de oxígeno.
13. El método de la reivindicación 12, en el que, si la capa que comprende óxido de zirconio dopado con gadolinio (Gd) se deposita mediante pulverización por bombardeo iónico a partir de un blanco metálico en presencia de

## ES 2 633 721 T3

oxígeno, la cantidad de oxígeno presente durante la deposición en ml de O<sub>2</sub> por kW de potencia del blanco de Zr es de 1 a 6 ml/kW, preferentemente de 2 a 4,2 ml/kW.

Estructura  $ZrO_2$  – Depositada y Tratada térmicamente

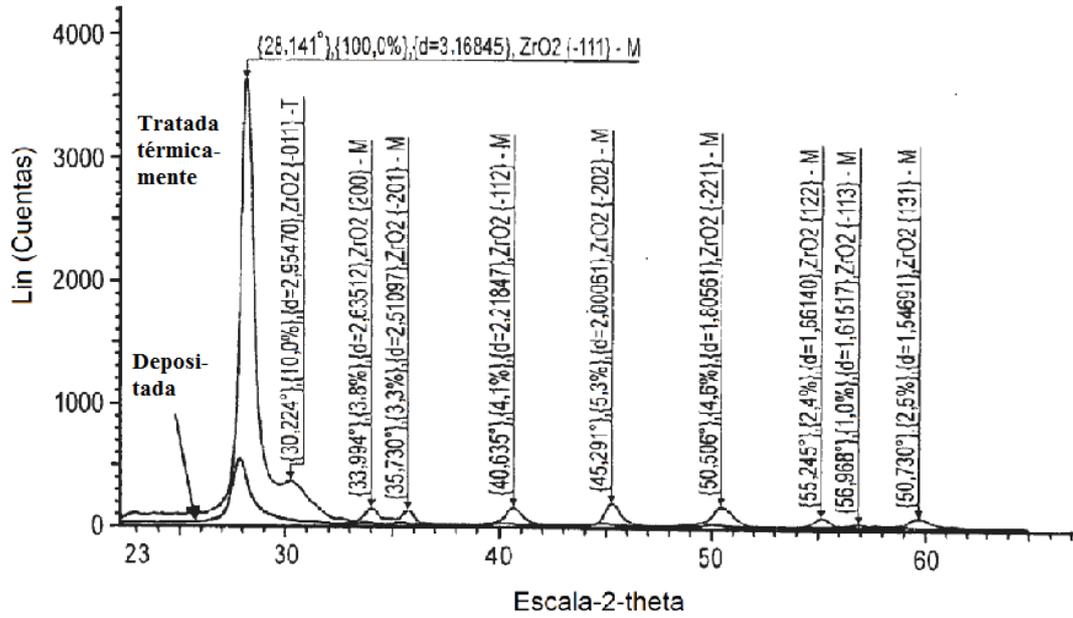


Figura 1

Tensión de la película de  $ZrO_2$  sin estabilizador

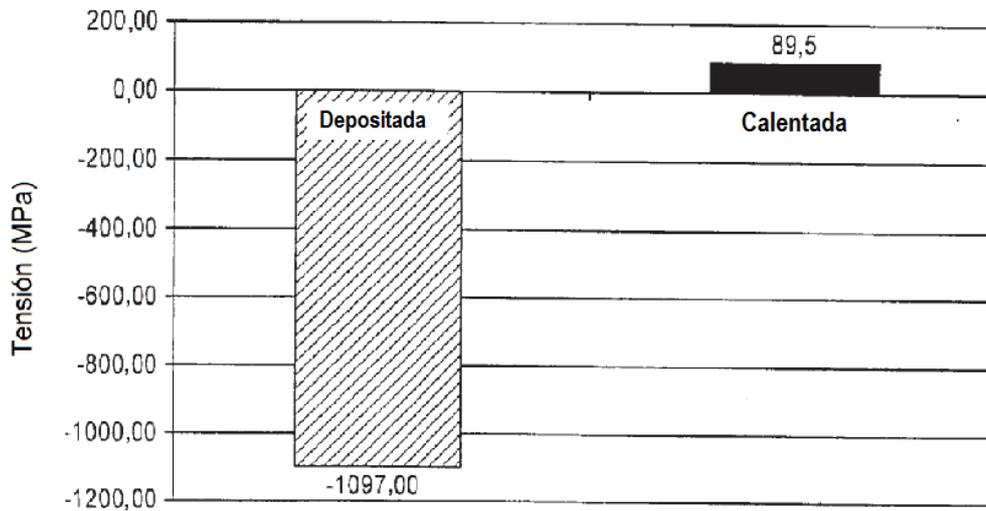


Figura 2

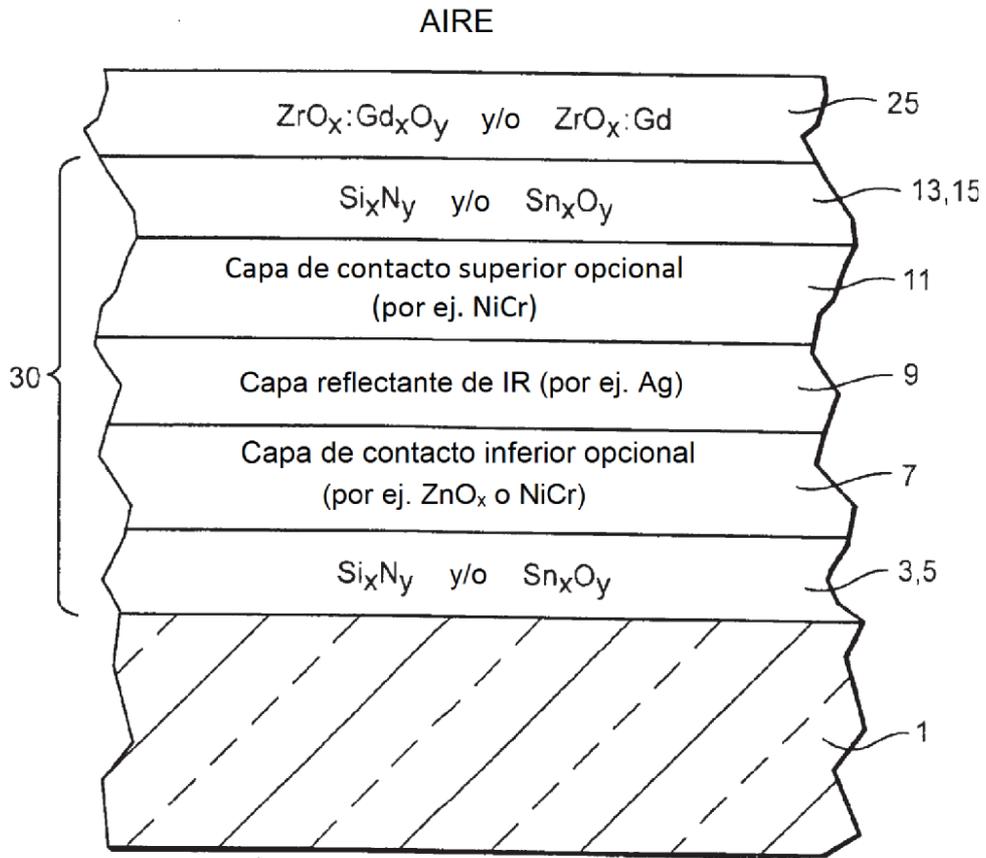


Figura 3

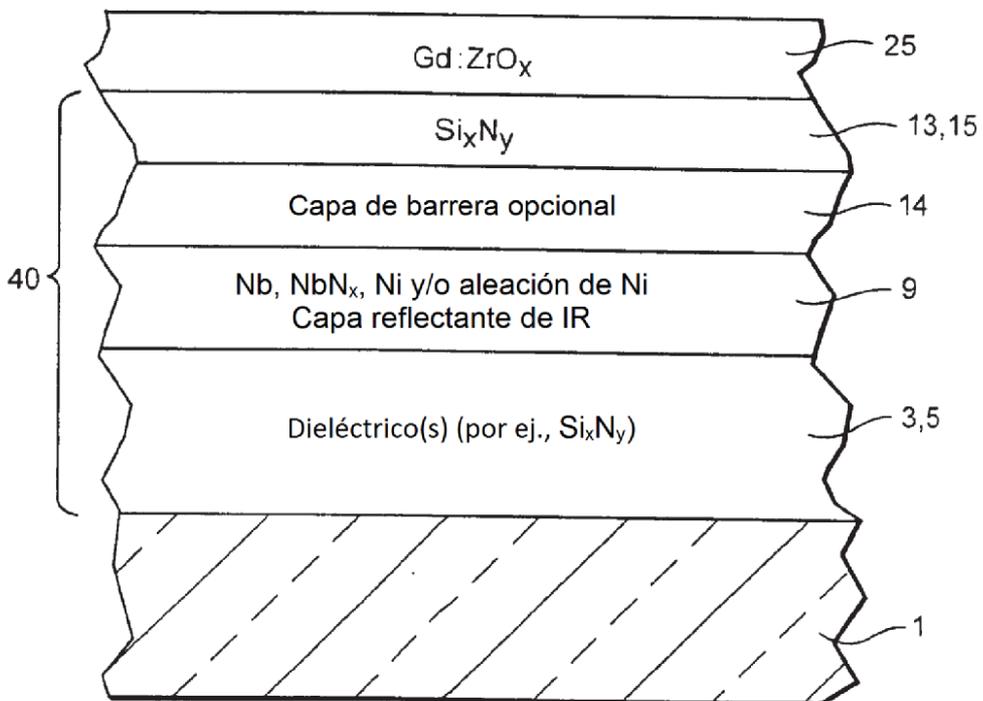


Figura 4

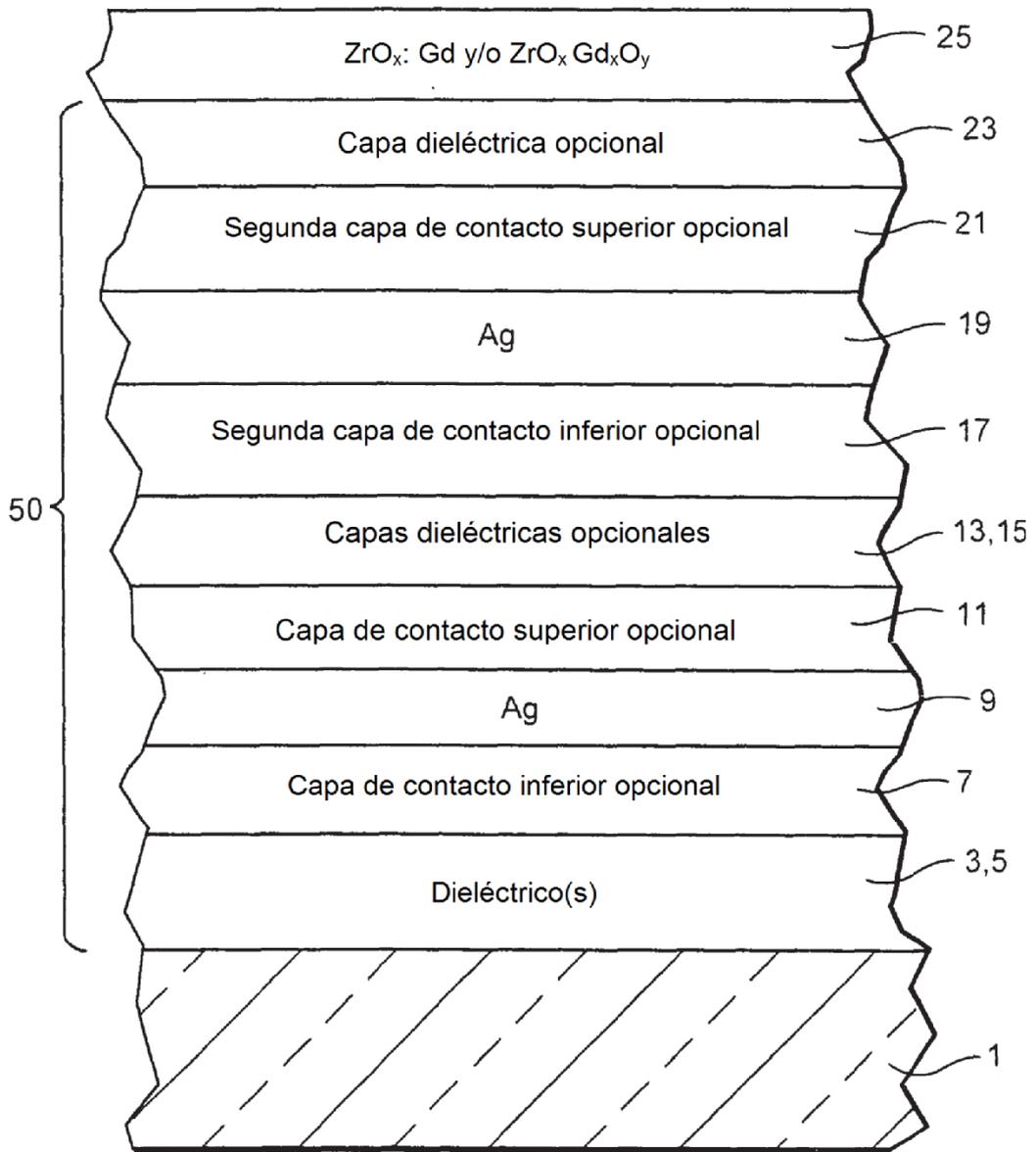


Figura 5

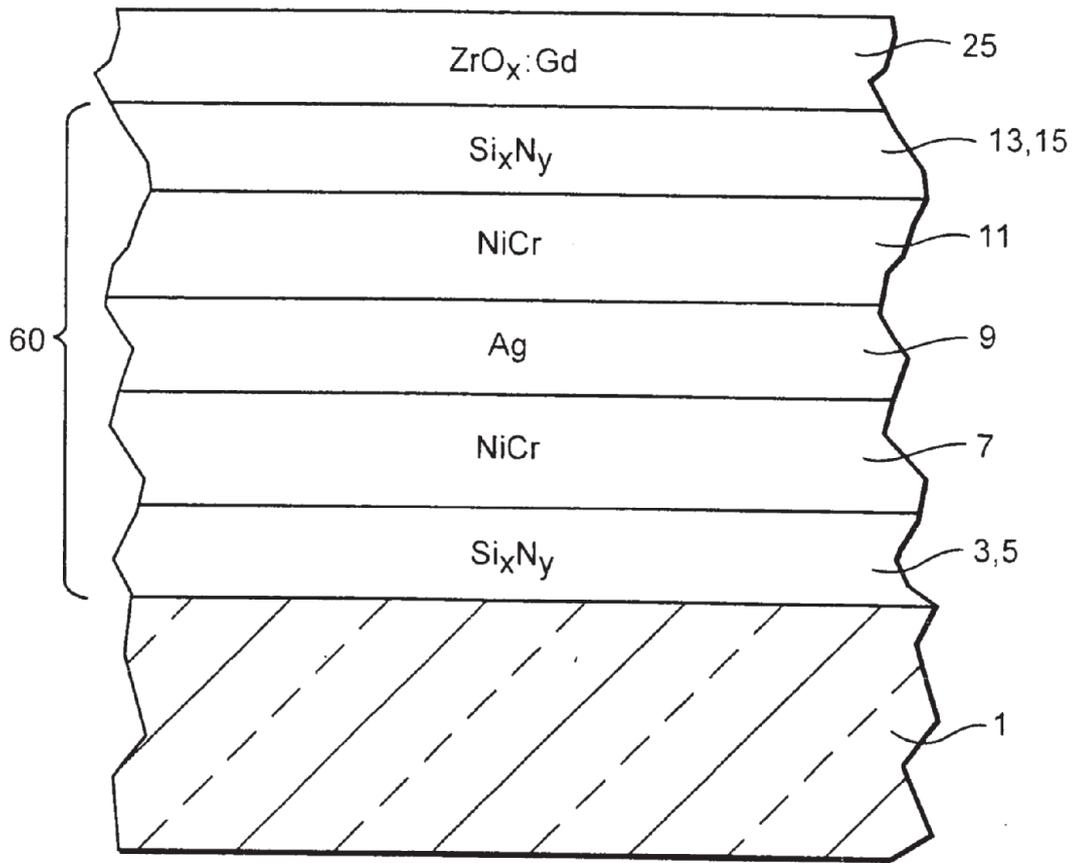


Figura 6