

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 502**

51 Int. Cl.:

C03C 17/34 (2006.01)

C03C 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.01.2008 PCT/US2008/000017**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2008 WO08094382**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.01.2008 E 08712928 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 2109592**

54 Título: **Método de fabricación de un artículo revestido tratado térmicamente empleando un revestimiento de carbono de tipo diamante (DLC) y una película protectora**

30 Prioridad:

29.01.2007 US 699080

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

21.12.2017

73 Titular/es:

**GUARDIAN GLASS, LLC (50.0%)
2300 Harmon Road
Auburn Hills MI 48326, US y
GUARDIAN EUROPE S.À.R.L. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MURPHY, NESTOR, P.;
FRATI, MAXIMO;
PETRMICHL, RUDOLPH, HUGO;
WANG, JIANGPING;
MULLER, JENS-PETER y
LAGE, HERBERT**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 647 502 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

Método de fabricación de un artículo revestido tratado térmicamente empleando un revestimiento de carbono de tipo diamante (DLC) y una película protectora

5 Ciertas realizaciones de la presente invención se refieren a un método de fabricación de un artículo revestido tratado térmicamente (HT) para su uso en aplicaciones de puertas para ducha, aplicaciones de ventanas, aplicaciones de
 10 tableros y otras aplicaciones adecuadas. Por ejemplo, ciertas realizaciones de la presente invención se refieren a un método de fabricación de un artículo revestido que incluye una etapa de tratamiento térmico de un sustrato de vidrio revestido con al menos una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC) y la superposición de una película protectora encima. En ciertos ejemplos de realizaciones, la película protectora puede ser o incluir un óxido de zinc. Tras el tratamiento térmico, y/o durante él, (p.ej., revenido térmico o similar), se puede retirar parcial o totalmente la película protectora. Otras realizaciones de la invención se refieren a un artículo revestido tratado térmicamente previamente, o un artículo revestido tratado térmicamente posteriormente.

15 **Antecedentes de la invención**

Los artículos revestidos, como las puertas para ducha transparentes y las unidades de ventana de vidrio aislante (IG) suelen tratarse térmicamente (HT), por ejemplo por revenido térmico, con fines de seguridad y/o reforzamiento. Por ejemplo, a menudo se tratan térmicamente los sustratos de vidrio revestidos para su uso en unidades de puertas para ducha y/o ventanas a alta(s) temperatura(s) (p.ej., al menos aproximadamente 580 grados C, más normalmente entre aproximadamente 600 y 650 grados C) para fines de revenido.

El carbono de tipo diamante (DLC) se conoce a veces por sus propiedades de resistencia al rayado. Por ejemplo, en las siguientes patentes estadounidenses se explican diferentes tipos de DLC: 6.303.226; 6.303.225; 6.261.693; 25 6.338.901; 6.312.808; 6.280.834; 6.284.377; 6.335.086; 5.858.477; 5.635.245; 5.888.593; 5.135.808; 5.900.342; y 5.470.661.

El documento de referencia US 2004/0258890 A1 se refiere a un panel, por ejemplo un panel de vidrio, que comprende un sustrato que tiene una superficie que soporta una película transparente extraíble que se puede retirar de la superficie a través de un proceso de lavado deseado.

El documento de referencia WO 2005/021454 A2 se refiere a un método de fabricación de un artículo revestido (p.ej., una unidad de ventana, por ejemplo para un vehículo, un edificio o similares), que incluye un tratamiento térmico (HT), en el que el artículo revestido incluye un revestimiento (una o más capas) que comprende carbono de tipo diamante (DLC).

En ocasiones, sería deseable proporcionar un revestimiento protector que incluya DLC a una unidad de ventana u otro artículo de vidrio para protegerlo frente al rayado y similares. Lamentablemente, DLC tiende a oxidarse y quemarse a temperaturas de aproximadamente 380 a 400 grados C, ya que el tratamiento térmico se lleva a cabo normalmente en una atmósfera que incluye oxígeno. Por lo tanto, debe apreciarse que DLC como revestimiento protector no puede soportar tratamientos térmicos (HT) a las temperaturas extremadamente altas descritas, requeridas normalmente en la fabricación de ventanas para vehículos, unidades de ventanas IG, tableros de vidrio y/o similares.

45 Por consiguiente, las personas especializadas en la técnica podrán apreciar que existe una necesidad dentro de la técnica de un método para proporcionar artículos revestidos tratados térmicamente (HT) con un revestimiento protector (una o más capas) que comprende DLC. Existe asimismo la necesidad de contar con los correspondientes artículos revestidos, tanto tratados térmicamente como pre-tratados térmicamente.

50 **Breve resumen de ejemplos de la invención**

Los problemas mencionados se pueden resolver con un método de fabricación de un artículo revestido tratado térmicamente de acuerdo con la reivindicación 1. Ciertos ejemplos de realizaciones de la presente invención se refieren a un método de fabricación de un artículo revestido tratado térmicamente (HT) para su uso en aplicaciones de puertas para ducha, aplicaciones de ventanas, aplicaciones de tableros o cualquier otra aplicación adecuada. Por ejemplo, ciertas realizaciones de la presente invención se refieren a un método de fabricación de un artículo revestido que incluye una etapa de tratamiento térmico de un sustrato de vidrio revestido con al menos una capa que comprende un carbono de tipo diamante (DLC) y la superposición de una película protectora encima. En ciertos ejemplos de realización, la película protectora puede ser o incluir un óxido de zinc. Tras el tratamiento térmico, y/o durante él, (p.ej., revenido térmico o similar) se puede retirar la película protectora parcial o totalmente. Otras realizaciones de la presente invención se refieren a un artículo revestido tratado térmicamente previamente o a un artículo tratado térmicamente posteriormente.

65 En ciertos ejemplos de realizaciones de la presente invención, se proporciona un método de fabricación de un artículo revestido tratado térmicamente, comprendiendo dicho método: proporcionar un sustrato de vidrio; formar al

menos una capa que comprende un carbono de tipo diamante (DLC) sobre el sustrato de vidrio; formar una película protectora que comprende zinc sobre el sustrato de vidrio sobre al menos la capa que comprende DLC; tratar térmicamente el sustrato de vidrio con la capa que comprende DLC y la película protectora que comprende zinc encima de manera que, durante el tratamiento térmico, la película protectora evita que se queme significativamente la capa que comprende DLC, en el que el tratamiento térmico comprende el calentamiento del sustrato de vidrio a temperatura(s) suficiente(s) para el revenido térmico, el reforzamiento y/o el plegado térmico; y retirar al menos parte de la película protectora que comprende zinc durante dicho tratamiento térmico y/o después de él.

En otro ejemplo de realización de la presente invención, se proporciona un método de fabricación de un artículo revestido tratado térmicamente, comprendiendo dicho método: proporcionar un sustrato de vidrio, formar al menos una capa que comprende carbono sobre el sustrato de vidrio, formar una película protectora que comprende zinc sobre el sustrato de vidrio sobre al menos la capa que comprenden carbono; tratar térmicamente el sustrato de vidrio con la capa que comprende carbono y la película protectora que comprenden zinc encima, de manera que, durante el tratamiento térmico, la película protectora evita que se queme significativamente la capa que comprende carbono, en el que el tratamiento térmico comprende el calentamiento del sustrato de vidrio a temperatura(s) suficiente(s) para el revenido térmico, reforzamiento térmico y/o plegado térmico; y retirar al menos parte de la película protectora que comprende zinc durante dicho tratamiento térmico y/o después de él.

En otro ejemplo más de las realizaciones de la presente invención, se proporciona un artículo revestido que comprende un sustrato de vidrio que soporta al menos una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC); una película protectora que comprende óxido de zinc sobre el sustrato de vidrio sobre al menos una capa que comprende DLC; y en el que la película protectora que comprende óxido de zinc con degradación de oxidación de manera que la película protectora está más oxidada (oxidizada) en un emplazamiento que está más alejado de la capa que comprende DLC que en el emplazamiento más cercano a la capa que comprende DLC.

Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 es una vista transversal esquemática de un artículo revestido, antes del tratamiento térmico y después de él, de acuerdo con el ejemplo de realización de la presente invención.

La FIGURA 2 es una vista transversal esquemática de un artículo revestido, antes del tratamiento térmico y después de él, de acuerdo con otro ejemplo de realización de la invención.

La FIGURA 3 es una vista transversal esquemática de un artículo revestido, antes del tratamiento térmico y después de él, de acuerdo con otro ejemplo de realización de la presente invención.

Descripción detallada de un ejemplo de realización de la invención

A continuación, se hace referencia de forma más particular a los dibujos adjuntos en los que los mismos números de referencia indican las mismas partes en todas las representaciones.

Ciertos ejemplos de realizaciones de la presente invención se refieren a métodos de fabricación de artículos revestidos que pueden emplear tratamiento térmico (HT), en los que el artículo revestido incluye un revestimiento (una o más capas) que incluye un carbono de tipo diamante (DLC). En ciertos casos, el HT puede implicar el calentamiento de un sustrato de vidrio de soporte, con DLC sobre él, a temperatura(s) comprendidas entre 550 y 800 grados C, más preferentemente entre 580 y 800 grados C (bastante por encima de la temperatura de quemado de DLC). En particular, ciertos ejemplos de realizaciones de la presente invención se refieren a una técnica para permitir que el DLC soporte dicho HT sin quemarse significativamente durante el mismo. En ciertas realizaciones, se forma una película protectora prescindible sobre el sustrato de vidrio sobre el DLC para reducir la probabilidad de que se queme el DLC durante el HT. Por lo tanto, permanece sobre el sustrato de vidrio la mayor parte del DLC (si no todo) y no se quema durante el HT. Tras el HT, se puede retirar o no la capa protectora prescindible en las distintas realizaciones de la invención.

La Fig. 1 es una vista transversal esquemática de un artículo revestido antes y después del tratamiento térmico de acuerdo con un ejemplo de realización de la invención. Normalmente, el artículo revestido en el lado izquierdo de la Fig. 1 existe durante una etapa de fabricación anterior al tratamiento térmico (HT), pero también es posible que exista después del tratamiento térmico en ciertos casos. El artículo revestido en la Fig. 1 incluye un sustrato de vidrio 1, la capa que incluye DLC 11 y una película protectora prescindible 17 y que puede incluir una o más capas. En ciertos ejemplos de realizaciones, la capa protectora 17 incluye una primera y una segunda capa 17a y 17b que pueden ser del mismo material o de materiales diferentes.

El sustrato de vidrio 1, normalmente, es o incluye vidrio de sosa-cal-sílice, si bien es posible utilizar otros tipos de vidrio en ciertos casos.

La capa que incluye DLC 11 puede tener un espesor de aproximadamente 5 a 1.000 angstroms (Å) en ciertos ejemplos de realización de la presente invención, más preferentemente un espesor de 10-300 Å, siendo lo más

preferente un espesor de 20 a 65 Å, posiblemente un espesor de aproximadamente 25-50 Å, siendo un ejemplo de espesor aproximadamente 30 angstroms. En ciertos ejemplos de realizaciones de la presente invención, la capa DLC 11 puede tener una dureza promedio de al menos aproximadamente 10 GPa, más preferentemente al menos aproximadamente 20 GPa y siendo lo más preferente de aproximadamente 20 a 90 GPa. Dicha dureza hace que la capa(s) 11 sea resistente al rayado, a ciertos disolventes y/o similares. En ciertos ejemplos de realizaciones, la capa 11 puede ser o incluir un tipo especial de DLC conocido como carbono amorfo altamente tetraédrico (t-aC) y puede estar hidrogenado (t-aC:H) en ciertas realizaciones. En ciertas realizaciones hidrogenadas, el tipo t-aC o cualquier tipo adecuado de DLC puede incluir de 1 a 30 % de hidrógeno, más preferentemente de 5 a 20 % de H, siendo lo más preferente de 10 a 20 % de H. Este tipo de t-aC de DLC incluye más enlaces sp^3 carbono - carbono (C - C) que enlaces sp^2 carbono - carbono (C - C). En cierto ejemplo de realizaciones, al menos aproximadamente 30 % o 50 % de los enlaces carbono-carbono en la capa de DLC 11 pueden ser enlaces sp^3 carbono - carbono (C - C), más preferentemente al menos aproximadamente 60 % de los enlaces carbono-carbono en la capa 11 pueden ser enlaces sp^3 carbono - carbono (C - C), y siendo lo más preferente al menos aproximadamente 70% de los enlaces carbono-carbono en la capa 11 pueden ser enlaces sp^3 carbono - carbono (C - C). En cierto ejemplo de las realizaciones de la presente invención, el DLC puede tener una densidad promedio de al menos aproximadamente 2,4 gm/cm³, más preferentemente al menos aproximadamente 2,7 gm/cm³. Entre los ejemplos de fuentes de haz de iones lineal que se pueden emplear para depositar la capa que incluye DLC 11 sobre el sustrato 1 se incluye cualquiera de descritos en cualquiera de las patentes estadounidenses Nos. 6.261.693, 6.002.208, 6.335.086 o 6.303.225 (que se incorporan al presente documento como referencia). Cuando se utiliza una fuente de haz de iones para depositar la(s) capa(s) 11, se puede utilizar en la fuente de haz de iones un gas(es) de alimentación de hidrocarburo (p.ej., C₂H₂), HMDSO o cualquier otro gas adecuado para hacer que la fuente emita un haz de iones hacia el sustrato 1 para formar la(s) capa(s) 11. Debe señalarse que la dureza y/o densidad de la(s) capa(s) 11 pueden ajustarse para variar la energía iónica del aparato de deposición.

La capa DLC 11 permite que el artículo revestido sea más resistente al rayado que si no se proporciona DLC 11. Debe advertirse que si bien la capa 11 se coloca sobre el sustrato de vidrio 1 en ciertas realizaciones de la presente invención, puede haber o no una(s) capa(s) adicionales bajo la capa 11 entre el sustrato 1 y la capa 11 en ciertos ejemplos de realizaciones de la presente invención. Por lo tanto, la expresión "sobre el sustrato", tal como se utiliza en el presente documento no se limita a estar en contacto directo con el sustrato ya que es posible proporcionar otra(s) capa(s) entremedias.

Por ejemplo y sin limitación, la capa 11 de DLC, o que lo incluye, puede ser cualquiera de las capas que incluyen DLC de cualquiera de las patentes estadounidenses Nos. 6.592.993; 6.592.992; 6.531.182; 6.461.731; 6.447.891; 6.303.226; 6.303.225; 6.261.693; 6.338.901; 6.312.808; 6.280.834; 6.284.377; 6.335.086; 5.858.477; 5.635.245; 5.888.593; 5.135.808; 5.900.342 o 5.470.661 o, alternativamente, puede ser cualquier otro tipo de capa que incluye DLC adecuado. La capa que incluye DLC 11 puede ser hidrófoba (alto ángulo de contacto), o hidrófila (bajo ángulo de contacto) o ni una ni otra, en diferentes realizaciones de la presente invención.

Se proporciona la película protectora prescindible 17 para proteger la capa DLC 11 durante el HT. Si no se proporcionara la película 17, se oxidaría significativamente DLC 11 durante el HT y se quemaría, de modo que el producto final quedaría desprotegido frente al rayado. Sin embargo, la presencia de una película protectora prescindible 17 previene o reduce la cantidad de oxígeno que puede llegar a DLC 11 durante el HT desde la atmósfera del entorno, evitando así que el DLC se oxide de forma significativa durante el HT. Como resultado, tras el HT, la capa que incluye DLC 11 permanece sobre el sustrato de vidrio 1 para proporcionar resistencia al rayado y/o similares.

Se ha observado de forma sorprendente que el uso de zinc y/u óxido de zinc en la capa protectora prescindible 17 es especialmente beneficiosa en lo que respecta a la reducción y/o prevención de la difusión de oxígeno en el DLC durante el HT. En un ejemplo de realización de la presente invención de la Fig. 1, la película protectora 17 incluye una primera capa que incluye zinc 17a y una segunda capa que incluye óxido de zinc 17b. La primera capa que incluye zinc 17a puede ser un óxido de zinc metálico, sustancialmente metálico o sub-estequiométrico en diferentes ejemplos de realizaciones de la presente invención; mientras que la segunda capa que incluye óxido de zinc 17b puede ser o incluir óxido de zinc en ciertos ejemplos de realizaciones de la presente invención. En cierto ejemplo de las realizaciones, la capa 17a es más metálica que la capa 17b, es decir, la capa 17b contiene más oxígeno que la capa 17a.

En cierto ejemplo de las realizaciones de la presente invención, la capa 17a puede ser o incluir ZnO_y y la capa 17b puede ser o incluir ZnO_x, en las que $x > y$ (es decir, la capa 17b contiene más oxígeno que la capa 17a). Asimismo, en cierto ejemplo de las realizaciones de la presente invención, "y" es de aproximadamente 0 a 0,9, más preferentemente de aproximadamente 0,1 a 0,9, incluso más preferentemente de aproximadamente 0,1 a 0,8, y posiblemente de aproximadamente 0,1 a 0,7. En cambio, en cierto ejemplo de las realizaciones de la presente invención, "x" es mayor que "y", y "x" es de aproximadamente 0,3 a 1,0, más preferentemente de aproximadamente 0,3 a 0,99, incluso más preferentemente de aproximadamente 0,5 a 0,95, y posiblemente de aproximadamente 0,6 a 0,90. Por tanto, se podrá apreciar que en ciertos casos ilustrativos, ambas capas 17a y 17b pueden ser o incluir óxido de zinc y ambas capas 17a and 17b pueden ser sub-estequiométricas.

Ventajosamente, se ha observado que el uso de la capa de óxido de zinc 17a que es más metálica que la capa de óxido de zinc 17b que permite sorprendentemente una retirada más eficiente y fácil de la capa protectora 17 durante y/o tras el tratamiento de calor (HT). Las diferentes composiciones de las capas que incluyen óxido de zinc 17a 17b se emplean para causar diferentes tensiones en las capas 17a y 17b, manipulándose dichas tensiones para permitir que la película 17 se pueda retirar más fácilmente durante el HT y/o después de él. En particular, se puede considerar la capa a base de óxido de zinc más metálica 17a una capa de liberación para permitir que la película 17 se pueda retirar fácilmente desde el DLC o sustrato durante el HT y/o después de él gracias a su menor contenido de oxígeno o falta de oxígeno, mientras que la capa a base de óxido de zinc menos metálica (y más oxidada) 17b puede considerarse una capa de bloqueo de oxígeno que reduce o evita que se queme y/o que se oxide DLC durante el HT. Debe advertirse también que cualquier capa de captura (gettering) se puede considerar una capa de barrera de oxígeno en ciertos casos ilustrativos. En ciertos casos ilustrativos, la capa más oxidada 17b puede considerarse una capa de bloqueo/protección para proteger la capa barrera/captura menos oxidada más blanda durante el tratamiento térmico o de otra forma. El óxido de zinc es un material muy ventajoso para la película 17 ya que puede retirarse fácilmente (p.ej., utilizando agua y/o vinagre) durante el HT o después de él, de forma no tóxica. Asimismo, se utilizan muy ventajosamente el Zn y/u óxido de zinc metálico para su uso en la película protectora 17 ya que el Zn en la película 17 actúa como acaparador de oxígeno durante el HT evitando o reduciendo así la probabilidad de que se quema DLC durante dicho HT. En cierto ejemplo de las realizaciones, durante la oxidación a alta temperatura, la película de óxido resultante protege la película más metálica 17a frente a una posterior oxidación; la capa que incluye zinc 17a que es más metálica tiene una mayor posibilidad de aumentar su volumen debido a la oxidación que la capa de óxido de zinc oxidada y dicho aumento de volumen (ej. durante el revenido) tiene como resultado un aumento de la tensión que permite una retirada de la película más eficiente/fácil.

Tal como se ha señalado, una o ambas capas 17a y 7b, cuando son o incluyen zinc y/u óxido de zinc son subestequiométricas. Esto resulta ventajoso para los fines de captura de oxígeno durante el HT Si el óxido de zinc de toda la película 17 se oxida demasiado (es decir, totalmente estequiométrico) antes del HT, entonces se puede difundir el oxígeno a través del óxido de zinc. Sin embargo, la naturaleza sub-estequiométrica de la(s) capa(s) 7a y/o 17b permite que el zinc en ellas acapare el oxígeno durante el HT, de manera que al menos la capa 17a (y posiblemente la capa 17b) no se queme durante el HT. Debe señalarse que, la capa a base de óxido de zinc superior, 17b, puede quemarse o no (total o parcialmente) durante el HT en un ejemplo diferente de las realizaciones de la invención. Debe advertirse que, en otro ejemplo, la ventaja de la subestequiometría del óxido de zinc (en comparación con el óxido de zinc totalmente estequiométrico) es que se puede depositar (p.ej. a través de metalizado por bombardeo o similar) más rápidamente. Una o ambas capas 17a y 27b pueden depositarse por metalizado por bombardeo en una forma subestequiométrica de cualquier manera adecuada, p.ej., variando el flujo de gas oxígeno en la cámara(s) de metalizado por bombardeo. Por ejemplo, como ejemplo no exhaustivo, se puede metalizar por bombardeo la capa 17a utilizando 10 ml/kW (en lo que respecta al contenido de flujo de gas oxígeno), al tiempo que se metaliza por bombardeo la capa 17b utilizando 12 ml/kW (siendo el resto del gas Ar o similar) en casos ilustrativos.

Debe advertirse que una o ambas capas de óxido de zinc 17a y 17b pueden estar dopadas con otros materiales como Al, N, Zr, Ni, Fe, Cr, Ti, Mg, mezclas de los mismos, o similares, en cierto ejemplo de las realizaciones de la presente invención.

En cierto ejemplo de las realizaciones de la presente invención, se puede depositar la capa 17a (p.ej., de zinc o de óxido de zinc subestequiométrico) (p.ej., por metalizado por bombardeo) para tener un espesor de aproximadamente 500-20.000 Å, más preferentemente un espesor de aproximadamente 2.000-15.000 Å, incluso más preferentemente un espesor de aproximadamente 2.000-10.000 Å, siendo un ejemplo de espesor aproximadamente 8.000 Å. En ciertas realizaciones, se puede depositar la capa que incluye óxido de zinc 17b (p.ej., por metalizado por bombardeo) para que tenga un espesor de aproximadamente 200-10.000 Å, más preferentemente un espesor de aproximadamente 500-5.000 Å, más preferentemente un espesor de aproximadamente 1.000-3.000 Å, siendo un ejemplo de espesor aproximadamente 2.000 Å. La capa más metálica 17a es más espesa que la capa menos metálica 17b en ciertos ejemplos de las realizaciones de la presente invención; la capa 17a puede ser al menos el doble de espesa que la capa 17b en ciertos casos ilustrativos antes del HT.

La Fig. 2 ilustra otro ejemplo de realización de la presente invención. La realización de la Fig. 2 es la misma que la realización de la Fig. 2 antes explicada, a excepción de que en la realización de la Fig. 2, se proporciona una capa barrera 6 entre el sustrato de vidrio 1 y la capa que incluye DLC 11. La capa barrera 6 puede ser una capa dieléctrica en cierto ejemplo de las realizaciones de la presente invención. La barrera opcional 6 sirve para prevenir o reducir el desplazamiento de oxígeno y/o sodio (Na) desde el vidrio 1 al DLC 11 durante el HT. A este respecto, dicha capa barrera 6 opcional puede mejorar las características ópticas globales del artículo revestido tras el HT. La capa barrera 6 puede ser o incluir óxido de silicio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio y/o similares, si bien es posible utilizar también otros materiales barrera. La(s) capa(s) barrera(s) 6 se forma(n) sobre el sustrato de vidrio 1 por metalizado por bombardeo o a través de cualquier otra técnica adecuada. La capa barrera 6 puede tener un espesor de aproximadamente 10 a 1.000 Å, en cierto ejemplo de las realizaciones, más preferentemente un espesor de 50 a 500 Å, siendo lo más preferente un espesor de 50 a 200 Å.

La Fig. 3 ilustra otro ejemplo de realización de la presente invención. La realización de la Fig. 3 es la misma que la

realización de la Fig. 1 (o incluso la realización de la Fig. 2 si se utiliza una capa de barrera 6, que puede ser el caso en la realización de la Fig. 3), a excepción de que en lugar de dos capas separadas 17a y 17b, la película protectora 17 se compone de una capa con degradación de la oxidación (de forma continua o discontinua) en todo su espesor. En la realización de la Fig. 3, la película 17 se proporciona de manera que la película 17 incluye más oxígeno en un emplazamiento más alejado de la capa DLC 11 que en otro emplazamiento de la película más próximo a la capa DLC 11. Debe advertirse que la película 17 en las realizaciones de las Fig. 1-2 puede considerarse con degradación de la oxidación ya que la película global 17 está más oxidada en la capa 17b más alejada del DLC 11 que la capa 17a más próxima al DLC 11. Sin embargo, en la realización de la Fig. 3 también es posible que tenga lugar la degradación de la oxidación de forma continua o sustancialmente continua en toda o sustancialmente toda la película 17 en ciertos casos ilustrativos.

A continuación, se describe un ejemplo de proceso para fabricar un artículo revestido haciendo referencia a las Fig. 1-3. Inicialmente, se proporciona el sustrato de vidrio 1 y se puede metalizar por bombardeo sobre su superficie opcionalmente al menos una capa barrera 6 (p.ej., óxido de silicio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio o similar). Opcionalmente, se puede depositar el revestimiento de control solar de varias capas (no se muestra) (p.ej., por metalizado por bombardeo) sobre la superficie del sustrato de vidrio 1 opuesta a la capa barrera 6. Se deposita al menos una capa 11 de DLC o que lo incluye (p.ej., por deposición de haz de iones) sobre el sustrato de vidrio 1, sobre al menos la capa barrera 6 opcional, si está presente. A continuación, se deposita la capa protectora 17, p.ej., que incluye las capas 17a y 17b sobre el sustrato 1 sobre la capa que incluye DLC 11. Se puede depositar la capa protectora 17 por metalizado por bombardeo, CVD, deposición de haz de iones o cualquier otra técnica adecuada. Opcionalmente, se puede proporcionar una capa protectora delgada que comprende DLC, nitruro de silicio, nitruro de aluminio o nitruro de aluminio y silicio (no se muestra) sobre la película prescindible 17 antes del HT con fines de durabilidad y/o de barrera de oxígeno.

Tal como se muestra en las Figs. 1-2, el sustrato de vidrio 1 con las películas 6 (opcional), 11 y 17 encima se trata después térmicamente (HT) para fines de revenido térmico, plegado térmico, reforzamiento térmico y/o similares. Al menos parte de dicho HT puede llevarse a cabo por ejemplo en una atmósfera que incluye oxígeno, tal como se conoce en la técnica, a temperaturas comprendidas entre 550 y 800 grados C, más preferentemente entre 580 y 800 grados C (es decir, temperatura(s) por encima de la temperatura de quemado de DLC). El HT puede durar al menos un minuto, más preferentemente de 1-10 minutos, en ciertos ejemplos de realizaciones no exhaustivos de la presente invención. Durante el HT, la presencia de la película protectora 17 protege la capa que incluye DLC 11 del HT y evita que la capa 11 se oxide significativamente y/o se queme debido a una oxidación significativa durante el HT. Si bien en algunos casos, se puede quemar parte de la capa 11 durante el HT, la mayor parte, si no toda, la capa que incluye DLC 11 permanece sobre el sustrato 1 incluso después del HT gracias a la presencia de la capa protectora 17.

Una ventaja significativa asociada con el uso de zinc y/u óxido de zinc en la película 17 es la facilidad de su retirada tras el HT. Las capas protectoras, como nitruro de silicio, a veces son inconvenientes ya que requieren gravado al agua fuerte para retirarlas después del HT. Por otra parte, se ha observado que cuando la capa 17 se fabrica con zinc y/o óxido de zinc, soluble en vinagre y/o agua (posiblemente solamente agua, sin requerirse el vinagre en ciertas realizaciones preferentes), la aplicación de vinagre y/o agua permite que se puedan retirar fácilmente las porciones de película 17 que quedan tras el HC de forma no tóxica. También en este caso, en ciertos ejemplos de realizaciones, es posible retirar el óxido de zinc con agua solamente (no se necesita vinagre) en ciertos casos, lo que resulta ventajoso desde el punto de vista del coste y el procesamiento. En ciertos casos ilustrativos, el frotado con dichos líquidos puede resultar especialmente beneficioso para retirar la película 17 después del HT cuando el artículo revestido sigue caliente (p.ej., cuando la película está a aproximadamente 80-200 grados C, más preferentemente de aproximadamente 100 a 180 grados C; aunque la retirada de la película 17 puede tener lugar a temperatura ambiente en ciertos ejemplos de realizaciones).

En la parte derecha de las Fig. 1-2 se muestra el artículo revestido que queda una vez que se ha retirado la película 17, e incluye una capa exterior que comprende DLC resistente al rayado. Los procesos que se han mencionado son ventajosos ya que proporcionan una técnica para permitir el tratamiento térmico de un artículo revestido que incluye una capa protectora que incluye DLC 11 sin que se queme la capa DLC 11 durante el HT. Dicho de otro modo, es posible proporcionar una capa que incluye DLC protectora 11 sobre un producto tratado térmicamente (p.ej. revenido térmico) de una forma comercialmente aceptable.

De acuerdo con ciertos ejemplos de realizaciones de la presente invención, los artículos revestidos según el presente documento pierden como máximo aproximadamente 15 % de su transmisión visible como consecuencia del HT, más preferentemente no más de aproximadamente 10 %. Asimismo, los artículos revestidos monolíticos según el presente documento tienen preferiblemente una transmisión visible tras el HT de al menos aproximadamente 50 %, más preferentemente de al menos aproximadamente 60 o 75 %.

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación un artículo revestido tratado térmicamente, comprendiendo dicho método:

- 5 proporcionar un sustrato de vidrio;
 formar al menos una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC) sobre el sustrato de vidrio;
 formar una película protectora que comprende zinc sobre el sustrato de vidrio sobre al menos una capa que
 comprende DLC;
- 10 tratar térmicamente el sustrato de vidrio con la capa que comprende DLC y la película protectora que comprende
 zinc encima, de manera que durante el tratamiento térmico la película protectora evita un quemado significativo
 de la capa que comprende DLC, en donde el tratamiento térmico comprende el calentamiento del sustrato de
 vidrio a temperatura(s) suficiente(s) para el revenido térmico, el reforzamiento térmico y/o el plegado térmico; y
 retirar al menos parte de la película protectora que comprende zinc durante el tratamiento térmico y/o después de
 él; y
- 15 en donde la película protectora comprende una primera capa que comprende ZnO_y y una segunda capa que
 comprende ZnO_x , en donde $x > y$, estando situada la primera capa que comprende ZnO_y entre la capa que
 comprende DLC y la segunda capa que comprende ZnO_x ; y
 en donde y es de aproximadamente 0 a 0,9; y
 en donde x es de aproximadamente 0,3 a 0,95.
- 20 2. El método de la reivindicación 1, en el que la película protectora comprende una primera capa que comprende
 zinc que se puede oxidar opcionalmente y una segunda capa que comprende óxido de zinc, estando situada la
 primera capa que comprende zinc entre la capa que comprende DLC y la segunda capa que comprende óxido de
 zinc.
- 25 3. El método de la reivindicación 2, en el que, en la película protectora, la primera capa que comprende zinc es más
 metálica que la segunda capa que comprende óxido de zinc.
- 30 4. El método de la reivindicación 2, en el que la primera capa que comprende zinc tiene un espesor de
 aproximadamente 2.000-15.000 Å, y la segunda capa que comprende óxido de zinc tiene un espesor de
 aproximadamente 500-5.000 Å y es más delgada que la primera capa que comprende zinc.
- 35 5. El método de la reivindicación 2, en el que, en la película protectora antes del tratamiento térmico, la segunda
 capa que comprende óxido de zinc está más oxidada que la primera capa que comprende zinc.
6. El método de la reivindicación 1, que comprende además formar una capa barrera que comprende óxido de silicio
 y/o nitruro de silicio sobre el sustrato de vidrio de manera que queda situada entre al menos el sustrato de vidrio y la
 capa que comprende DLC.
- 40 7. El método de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende DLC comprende DLC amorfo y tiene más
 enlaces sp^3 carbono-carbono que enlaces sp^2 carbono-carbono.
8. El método de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende DLC tiene una dureza promedio de al menos
 10 GPa, preferentemente de al menos 20 GPa.
- 45 9. El método de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende DLC está hidrogenada.
10. El método de la reivindicación 1, en el que, tras dicha etapa de retirada, al menos parte de la capa que
 comprende DLC queda expuesta para ser la capa más exterior del artículo revestido.
- 50 11. El método de la reivindicación 1, en el que la película protectora que comprende zinc entra en contacto directo
 con la capa que comprende DLC.

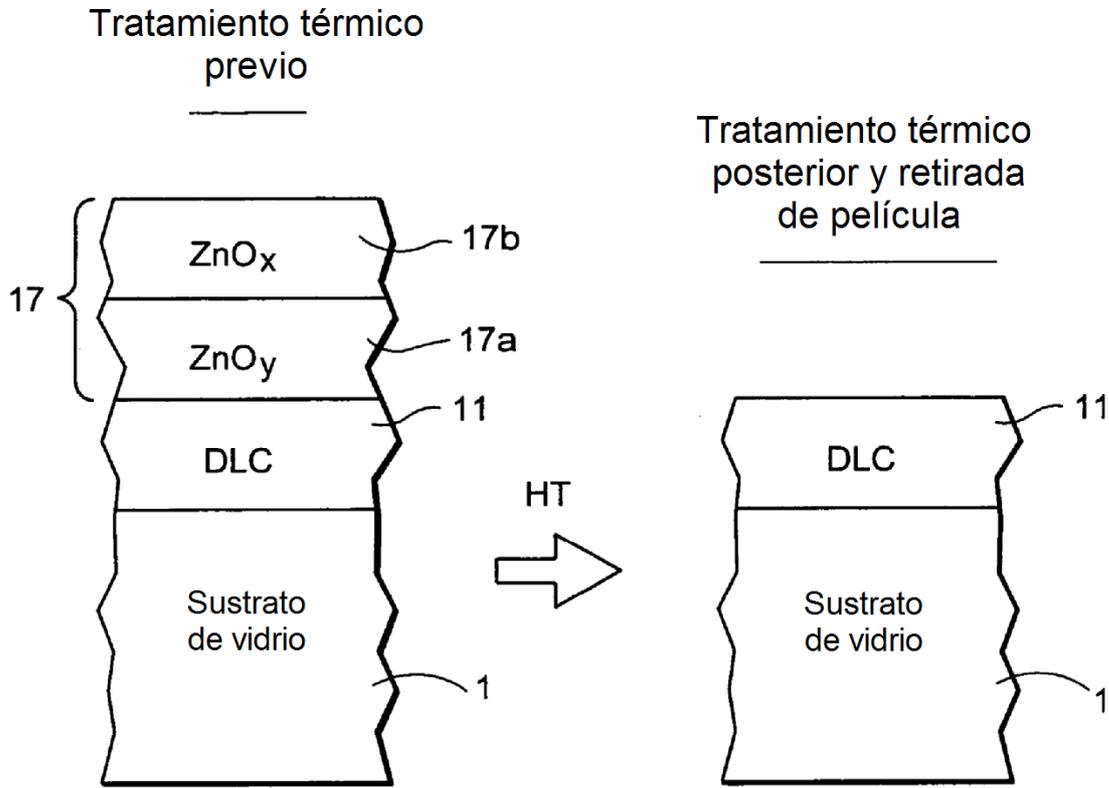


Fig. 1

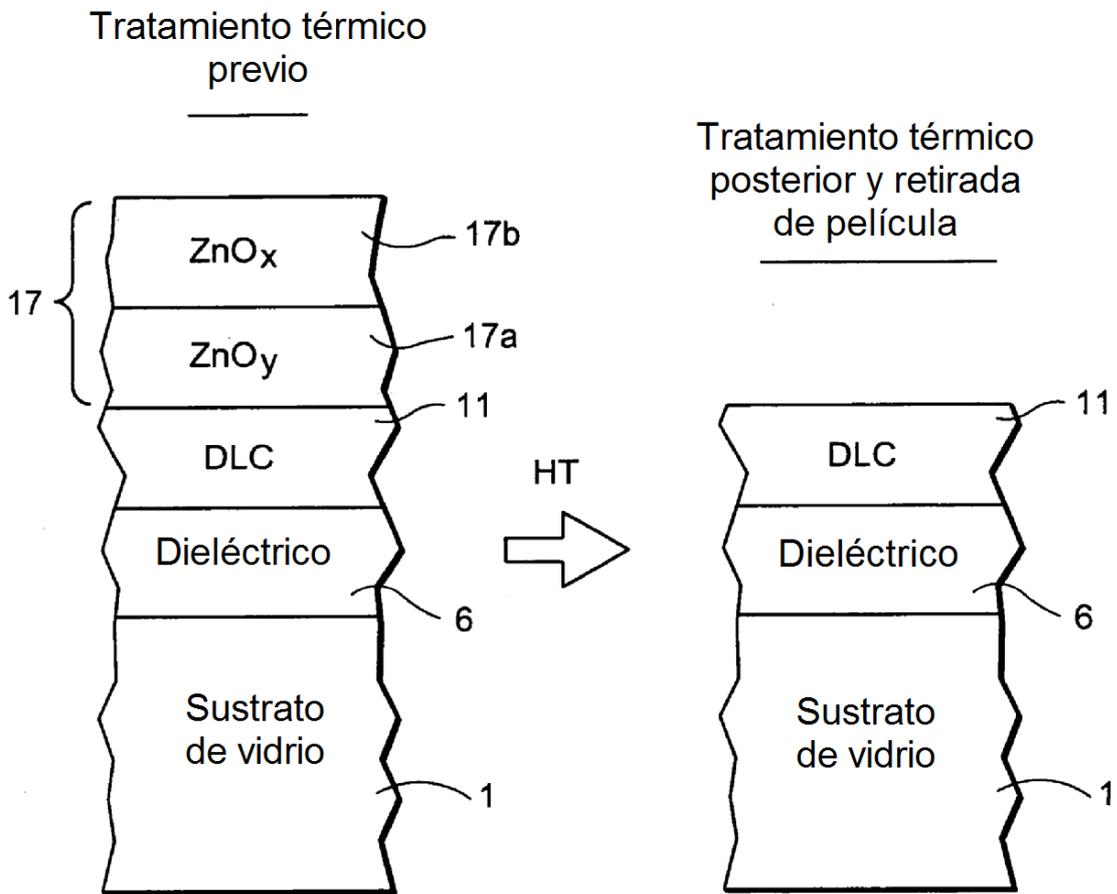


Fig. 2

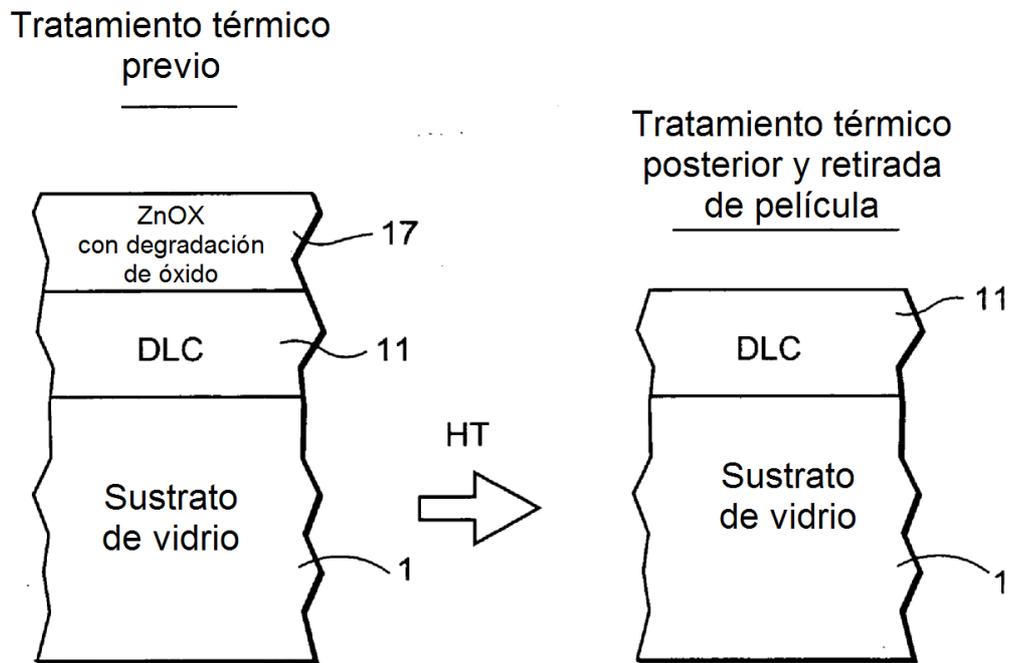


Fig. 3