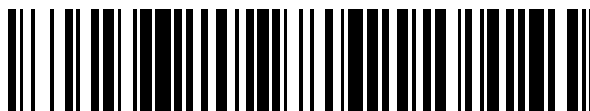


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 046**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/36** (2006.01)

**B32B 17/10** (2006.01)

**C23C 14/00** (2006.01)

**C23C 14/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.08.2004 PCT/US2004/027111**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2005 WO05019125**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2004 E 04781734 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 1673313**

54 Título: **Artículo recubierto con una capa que incluye nitruro de silicio adyacente al vidrio**

30 Prioridad:

**22.08.2003 US 645836**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**01.03.2018**

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:

**LINGLE, PHILIP, J.;**  
**THOMSEN, SCOTT, V.;**  
**DIETRICH, ANTON y**  
**MÜLLER, JENS-PETER**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 657 046 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Artículo recubierto con una capa que incluye nitruro de silicio adyacente al vidrio

5 **Antecedentes de la invención**

Las ventanas que incluyen sustratos de vidrio con recubrimientos de control solar proporcionados sobre las mismas son conocidas en la técnica. Tales ventanas pueden ser utilizadas en el contexto de ventanas arquitectónicas, unidades de ventana de vidrio aislante (VA), ventanas de automóviles, tales como parabrisas, y/o similares.

10 La solicitud de patente de Estados Unidos relacionada n.º de serie 10/400.080 desvela al menos un artículo recubierto que tiene la siguiente pila de capas en la que las capas se enumeran en orden del sustrato de vidrio hacia el exterior:

Tabla 1 (Materiales de ejemplo/espesores;  
10/400.080)

Capa	Espesor (Å)
TiO <sub>x</sub>	40 Å
Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	113 Å
ZnO <sub>x</sub>	100 Å
Ag	95 Å
NiCrO <sub>x</sub>	26 Å
SnO <sub>2</sub>	483 Å
Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	113 Å
ZnO <sub>x</sub>	100 Å
Ag	131 Å
NiCrO <sub>x</sub>	26 Å
SnO <sub>2</sub>	100 Å
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	226 Å

15 Si bien el citado artículo recubierto de 10/400.080 es excelente en muchos aspectos, hay margen para mejorar a este respecto.

20 En particular, el recubrimiento antes mencionado cuando se utiliza en aplicaciones tales como parabrisas laminados puede ser problemático en las siguientes áreas. En primer lugar, a veces tiende a ser demasiado rojo/púrpura con respecto al color reflectante. Sería deseable que pudiera lograrse un color reflectante más neutro. En segundo lugar, a veces carece de durabilidad. Por ejemplo, cuando se expone al ensayo de cepillado convencional para la durabilidad después del tratamiento térmico (TT), a menudo se produce delaminación.

25 Sería deseable que uno o ambos de los problemas mencionados pudieran ser abordados y/o resueltos.

30 Volviendo a otra cuestión aparte y distinta, se sabe que si se quiere mejorar el rendimiento solar de un recubrimiento (p. ej., reflexión de infrarrojos), el espesor de la capa o capas de plata se puede aumentar con el fin de disminuir la resistencia laminar del recubrimiento. De este modo, si se quiere mejorar el rendimiento solar de un recubrimiento mediante el aumento de su capacidad para reflejar los rayos infrarrojos (IR) o similares, se aumentaría normalmente el espesor de la capa o capas de plata que reflejan los IR. Desafortunadamente, el aumento del espesor de la capa o capas de plata hace que disminuya la transmisión en el visible ( $T_{vis}$  o  $T_{vis}$ ). Por consiguiente, en el pasado, cuando se trataba de mejorar el rendimiento solar de un recubrimiento de tal manera, se realizó a costa de la transmisión en el visible. En otras palabras, cuando se mejoraba el rendimiento solar, se sacrificaba y disminuía la transmisión en el visible. Dicho de otra forma, ha sido difícil aumentar la relación de transmisión en el visible respecto de la resistencia laminar (es decir,  $T_{vis}/R_s$ ), especialmente si se van a proporcionar la tratabilidad térmica y/o la durabilidad. Esta es la razón por la que muchos recubrimientos que bloquean (reflejan y/o absorben) mucha radiación de IR tienen una transmisión en el visible más bien baja.

40 Una manera excelente de caracterizar la capacidad de un artículo recubierto para permitir una alta transmisión en el visible y lograr un buen rendimiento solar (p. ej., reflexión y/o absorción de IR) es la relación  $T_{vis}/R_s$  del recubrimiento. Cuanto mayor sea la relación  $T_{vis}/R_s$ , mejor es la combinación de la capacidad del recubrimiento para proporcionar una alta transmisión en el visible y lograr un buen rendimiento solar.

45 Algunos recubrimientos tratables térmicamente no pueden alcanzar relaciones muy altas de  $T_{vis}/R_s$ , de ese modo se ilustra que se puede mejorar su característica combinada de transmisión visible con respecto a la resistencia laminar (y rendimiento solar). En el pasado, ha sido teóricamente posible aumentar la relación  $T_{vis}/R_s$ , pero no de manera comercialmente aceptable. Como ejemplo, el Ejemplo 2 de la patente de Estados Unidos n.º 4.786.783 no podría sobrevivir al tratamiento térmico (p. ej., curvado térmico, templado, y/o termoendurecimiento) de una manera comercialmente aceptable. Si el Ejemplo 2 de la patente '783 se trató térmicamente, la resistencia laminar desaparecería eficazmente ya que la capa o capas de plata se oxidarían fuertemente y se destruirían esencialmente,

50

conduciendo de este modo a propiedades ópticas inaceptables tales como turbidez masiva (muy alta), valores  $\Delta E^*$  muy grandes y coloración inaceptable. Por ejemplo, puesto que el Ejemplo 2 de la patente '783 no utiliza capa o capas suficientes para proteger la plata durante el TT, el artículo recubierto tendría valores  $\Delta E^*$  muy altos (reflectante y transmisivo del lado de vidrio) debido al tratamiento térmico;  $\Delta E^*$  superior a 10,0 y probablemente cercano a 20,0 o más (para una discusión detallada sobre el significado de  $\Delta E^*$ , véanse las patentes de Estados Unidos n.º 6.495.263 y/o 6.475.626).

En vista de lo anterior, puede ser deseable mejorar el recubrimiento antes mencionado de 10/400.080 u otros recubrimientos al menos con respecto a la durabilidad y/o coloración reflectante. Además, en determinados casos de ejemplo, puede ser deseable proporcionar un recubrimiento con una buena transmisión en el visible sin sacrificar el rendimiento solar y/o con un buen rendimiento solar sin sacrificar la transmisión en el visible. Con respecto a este último punto, es posible que en ciertas situaciones no limitantes de ejemplo sea deseable que la relación  $T_{vis}/R_s$  sea alta en un recubrimiento que puede ser tratado térmicamente de una manera comercialmente aceptable.

La patente de Estados Unidos n.º 6.060.178 A desvela un artículo de vidrio transparente resistente al calor que se forma con una pila de películas depositada sobre un sustrato de vidrio, comprendiendo la pila de películas una o más películas reflectantes de infrarrojos, soportando cada una sobre su superficie alejada del sustrato una película de barrera de niobio metálico que tiene un espesor de hasta 25 ANGSTROM y preferentemente en el intervalo de aproximadamente 7 ANGSTROM a 20 ANGSTROM. Se puede formar una película de barrera de niobio metálico o, preferentemente, un óxido metálico en la otra superficie (orientado al sustrato) de cada película que refleja infrarrojos. Las películas de nitruro metálico como nitruro de silicio se pueden emplear entre las películas vecinas que reflejan infrarrojos, y como una película protectora externa.

El documento US 2003/0150711 A1 propone un artículo recubierto que se puede utilizar en aplicaciones tales como unidades de vidrio aislante (VA), de modo que las unidades de VA resultantes puedan lograr una alta transmisión en el visible de al menos 70 % (p. ej., cuando se utilizan sustratos de vidrio transparente con 1,0 a 3,5 mm de espesor), combinadas con al menos uno de: (a) SHGC no superior a aproximadamente 0,45, más preferentemente no superior a aproximadamente 0,40; (b) SC no superior a aproximadamente 0,49, más preferentemente no superior a aproximadamente 0,46; (c) durabilidad química y/o mecánica; (d) color transmisivo neutro de manera que  $a^*$  transmisivo oscila de -5,0 a 0 (más preferentemente de -3,5 a -1,5), y  $b^*$  transmisivo oscila de -2,0 a 4,0 (más preferentemente de 1,0 a 3,0); y (e) color reflectante neutro del exterior de la unidad de VA (es decir,  $R_g/R_{externa}$ ) de manera que  $a^*$  reflectante oscila de -3,0 a 2,0 (más preferentemente de -2,0 a 0,5), y  $b^*$  reflectante oscila de -5,0 a 1,0 (más preferentemente de -4,0 a -1,0). En ciertas realizaciones no limitantes de ejemplo, los artículos recubiertos de la presente memoria comprenden: sustrato/ $TiO_x/ZnO_x/Ag/NiCrO_x/SnO_x/ZnO_x/Ag/NiCrO_x/SnO_x/Si_xN_y$ .

Sigue existiendo la necesidad de una pila de capas que permita obtener un artículo recubierto con una transmisión y un rendimiento solar mejorados, así como propiedades ópticas mejoradas tras el tratamiento térmico, mientras que al mismo tiempo tenga una mejor cohesión y que, en particular, se pueda fabricar con mayor facilidad y a un menor costo.

La presente invención proporciona una solución de acuerdo con la materia objeto de la reivindicación independiente 1. Se proporcionan variantes particulares opcionales en las reivindicaciones dependientes.

#### Breve resumen de las realizaciones de ejemplo de la invención

En ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, se elimina la capa de óxido de titanio adyacente al vidrio del artículo recubierto del ejemplo antes mencionado de 10/400.080. Sorprendente e inesperadamente, se ha descubierto que la eliminación de esta capa de óxido de titanio permite que la coloración se mejore y que la durabilidad mecánica se mejore significativamente (observaciones: otros cambios también pueden realizarse con respecto a ciertos recubrimientos de 10/400.080). Con respecto al color, la eliminación de la capa de óxido de titanio adyacente al vidrio permite inesperadamente realizar un color más neutro. En cuanto a la durabilidad, la razón de la notable mejora de la durabilidad no está clara. Sin embargo, se cree que puede estar relacionada con un problema de adhesión interfacial entre nitruro de silicio y óxido de titanio. Las tensiones indeseables en esta interfase se pueden eliminar mediante la deleción de la capa de óxido de titanio, permitiendo de este modo que la durabilidad mejore de manera significativa. En determinados casos de ejemplo, la eliminación de la capa de óxido de titanio adyacente al vidrio también puede permitir que se mejoren las características de bloqueo de IR (infrarrojos) del recubrimiento al mismo tiempo que se permite aumentar la transmisión en el visible.

Así, puede apreciarse que de acuerdo con ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, la eliminación de la capa de óxido de titanio adyacente al vidrio proporciona al menos una de las siguientes ventajas: (a) mejora de la durabilidad, (b) mejora de la coloración, y/o (c) mejora de las características solares/ópticas.

En ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, se proporciona un artículo recubierto tratable térmicamente que tiene una relación de transmisión en el visible ( $T_y$ ,  $L_t$  o  $T_{vis}$ ) respecto a la resistencia laminar ( $R_s$ ) (es decir, una relación  $T_{vis}/R_s$ ) de al menos 25 después del tratamiento térmico (TT), más preferentemente de al menos 30 después del TT, incluso más preferentemente de al menos 32 después del TT, aún más preferentemente

de al menos 34 después del TT, y lo más preferentemente de al menos 36 después del TT.

5 En otras realizaciones de ejemplo de la presente invención, se ha hallado sorprendente e inesperadamente que los artículos recubiertos de acuerdo con ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención han mejorado la tratabilidad térmica en comparación con otros recubrimientos conocidos. Por ejemplo, se ha hallado sorprendentemente que los artículos recubiertos de acuerdo con ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención pueden exponerse a un tratamiento térmico de aproximadamente 650 grados C durante 12 minutos sin experimentar una pérdida en la transmisión en el visible superior al 2 %. En otras palabras, cuando el artículo recubierto se expone a un tratamiento térmico de aproximadamente 650 grados C durante 12 minutos, el artículo recubierto conserva al menos el 98 % de su transmisión en el visible anterior al tratamiento térmico.

15 En ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, se proporciona un artículo recubierto que incluye un recubrimiento con múltiples capas soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el recubrimiento de múltiples capas, hacia el exterior a partir del sustrato de vidrio: una capa que comprende nitruro de silicio situada directamente sobre el sustrato de vidrio y en contacto con el mismo; una capa que comprende óxido de cinc situada directamente sobre la capa que comprende nitruro de silicio y en contacto con la misma; una capa que comprende plata situada sobre la capa que comprende óxido de cinc y en contacto con la misma; una capa dieléctrica que comprende un óxido metálico; otra capa que comprende plata; y otra capa dieléctrica. El artículo recubierto puede o no puede ser tratado térmicamente.

20 En otras realizaciones de ejemplo de la presente invención, se proporciona un artículo recubierto tratable térmicamente que incluye un recubrimiento de múltiples capas soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el recubrimiento de múltiples capas, hacia el exterior a partir del sustrato de vidrio: una capa que comprende nitruro de silicio situada directamente sobre el sustrato de vidrio y en contacto con el mismo; una capa que comprende al menos un óxido metálico; una capa que comprende plata situada sobre la capa que comprende al menos un óxido metálico y en contacto con la misma; al menos una capa dieléctrica; y cuando el artículo recubierto se expone a un tratamiento térmico de aproximadamente 650 grados C durante 12 minutos como referencia, el artículo recubierto conserva al menos el 98 % de su transmisión en el visible anterior al tratamiento térmico.

### 30 **Breve descripción de los dibujos**

35 La FIGURA 1 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto monolítico de acuerdo con una realización de ejemplo de la presente invención - los materiales y las capas específicas del mismo se proporcionan en este dibujo para fines meramente de ejemplo.

La FIGURA 2 es una vista en sección transversal del artículo recubierto de la Fig. 1 utilizado en una unidad de ventana de VA de acuerdo con una realización de ejemplo de la presente invención.

40 La FIGURA 3 es una vista en sección transversal del artículo recubierto de la Fig. 1 utilizado en un parabrisas laminado de un vehículo de acuerdo con una realización de ejemplo de la presente invención.

### **Descripción detallada de realizaciones de ejemplo de la invención**

45 Se hace referencia ahora más particularmente a los dibujos adjuntos en los que los números de referencia similares indican partes similares en las diversas vistas.

50 Los artículos recubiertos en la presente memoria pueden utilizarse en aplicaciones tales como ventanas de vehículos (p. ej., parabrisas laminados tratados térmicamente), ventanas monolíticas, unidades de ventana de VA, y/o cualquier otra aplicación adecuada que incluya sustratos de vidrio únicos o múltiples.

55 De acuerdo con ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, la capa de óxido de titanio adyacente al vidrio en el artículo recubierto del ejemplo citado de 10/400.080 descrito en la sección de antecedentes en la presente memoria se elimina. Sorprendente e inesperadamente, se ha hallado que la eliminación de esta capa de óxido de titanio permite mejorar la coloración y mejorar de forma significativa la durabilidad mecánica. Con respecto al color, la eliminación de la capa de óxido de titanio adyacente al vidrio permite inesperadamente realizar un color más neutro (p. ej., color reflectante del lateral de vidrio). Además, la estabilidad térmica tras el TT también se puede mejorar sorprendentemente.

60 Si bien la razón de la notable mejora en la durabilidad no está clara, se cree que puede estar relacionada con un problema de adhesión interfacial entre nitruro de silicio y óxido de titanio en 10/400.800. En particular, se cree que la tensión o tensiones internas en la capa de óxido de titanio y la capa de nitruro de silicio del recubrimiento antes mencionado de 10/400,080 llegan a ser problemáticas, especialmente después del tratamiento térmico (TT). Estas tensiones, después del TT, parecen causar la delaminación del recubrimiento tras la exposición a ensayos de cepillado convencional que ilustra de ese modo una carencia de durabilidad. Cuando se elimina la capa de óxido de titanio, la capa que contiene nitruro de silicio se proporciona directamente sobre el sustrato de vidrio y la interfase problemática entre el óxido de titanio y el nitruro de silicio ya no está presente. Sorprendentemente, la eliminación de

esta interfase aparentemente problemática (mediante la eliminación de la capa de óxido de titanio) conduce a la mejora significativa de la durabilidad, sobre todo después del TT. En determinados casos de ejemplo, la eliminación de la capa de óxido de titanio adyacente al vidrio también puede permitir la mejora de las características de bloqueo de IR (infrarrojos) del recubrimiento al mismo tiempo que permite aumentar la transmisión en el visible.

5 De este modo, puede apreciarse que de acuerdo con ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, la eliminación de la capa de óxido de titanio adyacente al vidrio del recubrimiento de 10/400.080 proporciona una o más de las siguientes ventajas: (a) mejora de la durabilidad, (b) mejora de la coloración, (c) mejora de las características solares/ópticas, y/o (d) mejora de la estabilidad térmica tras el TT. Los artículos recubiertos pueden o  
10 no ser tratados térmicamente en diferentes realizaciones de la presente invención, aunque la mejora de la durabilidad es especialmente evidente después del tratamiento térmico en ciertas realizaciones de ejemplo.

En ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, se proporciona un artículo recubierto tratable térmicamente que tiene una relación de transmisión en el visible ( $T_{vis}$ ,  $T_{vis}$  o  $T_{vis}$ ) respecto a la resistencia laminar ( $R_s$ ) (es decir, una relación  $T_{vis}/R_s$ ) de al menos 25 después del tratamiento térmico (TT), más preferentemente de al menos 30 después del TT, incluso más preferentemente de al menos 32 después del TT, aún más preferentemente de al menos 34 después del TT, y lo más preferentemente de al menos 36 después del TT. Cuanto mayor sea esta relación, mejor será la funcionalidad combinada del artículo recubierto para proporcionar un buen rendimiento solar (p. ej., capacidad para reflejar y/o absorber la radiación de IR) y una alta transmisión en el visible. En otras palabras,  
20 una alta transmisión en el visible puede lograrse sin sacrificar el rendimiento solar. En ciertas realizaciones de ejemplo, junto con una o más de las relaciones antes mencionadas  $T_{vis}/R_s$ , el artículo recubierto es tratable térmicamente de una manera comercialmente aceptable en la que: (i) su valor  $\Delta E^*$  (transmisivo y/o reflectante del lado del vidrio) debido a que el TT no es superior a aproximadamente 8,0, más preferentemente no superior a aproximadamente 5,0, incluso más preferentemente no superior a aproximadamente 4,0, incluso más preferentemente no superior a aproximadamente 3,0, y en ocasiones no superior a 2,5; y/o (ii) el recubrimiento incluye al menos una capa de contacto que contiene un metal (p. ej., Ni, NiCr, Cr, Ti, TiO, NiCrO<sub>x</sub>, ZnO, ZnAlO, Nb,  
25 mezclas de los mismos, o similares) entre una capa que refleja los IR (p. ej., capa de plata) y una capa dieléctrica con el fin de proteger la capa que refleja los IR durante el TT. Adicionalmente, en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, los artículos recubiertos pueden tener una relación  $T_{vis}/R_s$  de 20 antes del TT, más preferentemente de al menos 22 antes del TT, incluso más preferentemente de al menos 25 antes del TT, y lo más preferentemente de al menos 28 antes del TT. Se observa que en ciertas realizaciones de la presente invención, los artículos recubiertos no necesitan tener ninguna de las relaciones antes citadas  $T_{vis}/R_s$  (aunque están presentes en muchas realizaciones preferentes). Se observa además que los parámetros tales como  $R_s$ ,  $T_{vis}/R_s$  y  $\Delta E^*$  se miden normalmente antes de la laminación en las realizaciones del artículo recubierto laminado.

35 Los factores que pueden contribuir a las relaciones sorprendentemente altas  $T_{vis}/R_s$  de la presente invención incluyen uno o más de: porciones de pila de capas de ejemplo descritas en la presente memoria, estequiometrias de capa de ejemplo en la presente memoria, espesores de capa de ejemplo en la presente memoria, uso de una capa que incluye nitruro de silicio rica en Si por debajo de al menos una capa que refleja los IR en la presente memoria, y/o la deposición de diferentes capas que incluyen óxido de cinc a diferentes presiones parciales de oxígeno. Por ejemplo, en ciertas realizaciones de ejemplo, se ha hallado sorprendentemente que el uso de una combinación de una capa que incluye nitruro de silicio rica en Si y una capa que incluye óxido de cinc (p. ej., ZnO, ZnAlO<sub>x</sub>, o ZnO que contiene otro elemento o elementos en una capa que comprende plata permite que se deposite la plata (p. ej., mediante pulverización catódica o similares) de una manera que haga que su resistencia laminar se disminuya en comparación a si hubiese otro material o materiales por debajo de la plata. En ciertas realizaciones de ejemplo, un hallazgo sorprendente es que la capa o capas que incluyen nitruro de silicio ricas en Si ( $Si_xN_y$ ) permiten que la relación  $T_{vis}/R_s$  se aumente de manera significativa después del TT (p. ej., termoendurecimiento, templado térmico y/o curvado por calor). Mientras que no es seguro por qué esta capa de  $Si_xN_y$  rica en Si funciona de tal manera, se cree que la presencia de Si libre en la capa que incluye nitruro de silicio rica en Si puede permitir que muchos átomos, tales como sodio (Na) que migran hacia el exterior desde el vidrio durante el TT sean detenidos por la capa que incluye nitruro de silicio rica en Si antes de que puedan alcanzar la plata y dañar la misma. Así, se cree que la oxidación causada por el tratamiento térmico permite aumentar la transmisión en el visible, y que la capa o capas de  $Si_xN_y$  ricas en Si reduzcan los daños causados a la capa o capas de plata durante el TT, permitiendo de este modo que la resistencia laminar ( $R_s$ ) disminuya de manera deseable.

55 La Figura 1 es una vista en sección transversal lateral de un artículo recubierto de acuerdo con una realización no limitativa de ejemplo de la presente invención. El artículo recubierto incluye un sustrato 1 (p. ej., sustrato de vidrio transparente, verde, de bronce, o azul verdoso con aproximadamente un espesor de 1,0 a 10,0 mm, más preferentemente de aproximadamente 1,0 mm a 3,5 mm de espesor), y un recubrimiento de múltiples capas 27 (o sistema de capas) proporcionado en el sustrato 1 directa o indirectamente. El recubrimiento (o sistema de capas) 27 puede incluir: una capa 4 dieléctrica de nitruro y silicio que puede ser  $Si_3N_4$ , o de tipo rica en Si (que puede o no doparse con Al, acero inoxidable, o similares), una primera capa 7 de contacto inferior que está en contacto y protege la capa 9 que refleja los IR, una primera capa 9 que refleja los infrarrojos (IR) conductora y potencialmente metálica, una primera capa 11 de contacto superior que está en contacto y protege la capa 9 que refleja los IR, una capa dieléctrica 13, otra capa 14 que incluye nitruro de silicio (tipo estequiométrico o tipo rica en Si), una segunda capa 17 de contacto inferior que está en contacto y protege la capa 19 que refleja los IR, una segunda capa 21 de  
60  
65

contacto superior que está en contacto y protege la capa superior 19 que refleja los IR, una capa dieléctrica 23, y finalmente una capa 25 dieléctrica protectora. Cada una de las capas de "contacto" 7, 11, 17 y 21 están en contacto con al menos una capa que refleja los IR (p. ej., capa de Ag). Las capas anteriormente mencionadas 4-25 constituyen un recubrimiento 27 de baja E (es decir, baja emisividad) que se proporciona en un sustrato de vidrio o plástico 1.

En comparación con el artículo recubierto antes mencionado de 10/400.080, se ha hallado inesperadamente que la eliminación de la capa de óxido de titanio adyacente al cristal es ventajosa por las razones discutidas anteriormente. Así, la capa 4 que comprende nitruro de silicio se proporciona directamente sobre el sustrato de vidrio en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, como se muestra en la Fig. 1. Esta capa 4 de nitruro de silicio puede doparse con Al, B, acero inoxidable, o similares, en diferentes realizaciones de la presente invención (p. ej., 0-15 %, más preferentemente 115 %, y más preferentemente 5-15 %). Como se explicará con más detalle a continuación, la capa 4 que incluye nitruro de silicio se oxida y la rica en Si puede ser ventajosa por ciertas razones. La capa 14 también puede comprender nitruro de silicio rica en Si en ciertas realizaciones de ejemplo.

La capa 4 que incluye nitruro de silicio se oxida a fin de formar oxinitruro de silicio. Así, el oxinitruro de silicio de la capa 4 puede tener varios diferentes índices de refracción "n" - p. ej., de aproximadamente 1,5 a 2,0, más preferentemente de 1,55 a 2,0, y lo más preferentemente al menos 1,6. Para las partes laminadas, tales como parabrisas de vehículos laminados, el oxinitruro de silicio de la capa 4 puede tener en ciertas realizaciones de ejemplo un índice de refracción "n" de 1,85 a 2,0, más preferentemente de 1,9 a 2,0 a fin de evitar pérdidas de transmisión debido a la laminación (debido al índice de refracción diferente del material en contacto con la superficie de la película tal como PVB en 1,57 en lugar de aire a 1,0, el índice más alto en ambas superficies limitantes puede reducir las pérdidas por reflexión). Además, cuando la capa 4 es de oxinitruro de silicio, puede tener un valor "k" (550 nm) de no más de aproximadamente 0,04, más preferentemente no superior a aproximadamente 0,03. En ciertas realizaciones de ejemplo, el valor "k" es de 0,01 a 0,03, más preferentemente de aproximadamente 0,02. En ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, el nitruro de silicio de la capa 4 puede transformarse a oxinitruro de silicio durante el tratamiento térmico, en cierta medida mediante la absorción de residuos acuosos de la superficie de vidrio del proceso anterior (de este modo, la capa anterior al tratamiento térmico puede ser oxinitruro de silicio).

Además, en ciertas realizaciones de ejemplo, se ha hallado sorprendentemente que el uso de una combinación de una capa (4 y/o 14) que incluye nitruro de silicio rica en Si y una capa (7 y/o 17) que incluye óxido de cinc (p. ej., ZnO o ZnAlO<sub>x</sub>) por debajo de una capa (9 y/o 19) que comprende plata permite que la plata se deposite (p. ej., mediante pulverización catódica o similar) de una manera que haga que su resistencia laminar disminuya en comparación a si hubiese otro material o materiales por debajo de la plata. En ciertas realizaciones de ejemplo, un hallazgo sorprendente es que la capa o capas que incluyen nitruro de silicio (Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) ricas en Si permiten que la relación T<sub>vis</sub>/R<sub>s</sub> aumente significativamente después del TT (p. ej., termoendurecimiento, templado térmico, y/o curvado por calor). Se cree que la presencia de Si libre en la capa o capas (4 y/o 14) que incluyen nitruro de silicio ricas en Si pueden permitir que ciertos átomos tales como sodio (Na) que migran hacia el exterior desde el vidrio 1 durante el TT sean detenidos por la capa que incluye nitruro de silicio rica en Si antes de que puedan alcanzar la plata y dañar la misma.

En ciertas realizaciones de ejemplo, una o ambas capas 4 y/o 14 de nitruro de silicio potencialmente ricas en Si pueden caracterizarse por capa o capas de Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, en las que x/y oscila de 0,80 a 1,0 (relaciones x/y superiores pueden hacer que los niveles de turbidez aumenten indeseablemente). Además, en ciertas realizaciones de ejemplo, en las que una escasa cantidad de oxígeno está presente en la capa o capas 4 y/o 14, antes y/o después del TT, la capa o capas (4 y/o 14) de Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> ricas en Si pueden tener un índice de refracción "n" de al menos 2,05, más preferentemente de al menos 2,07, incluso más preferentemente al menos 2,10, y lo más preferentemente de aproximadamente 2,15 a 2,25 (p. ej., aproximadamente 2,20) (p. ej., 632 nm) (observación: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> estequiométrico tiene un índice "n" de 2,04). Asimismo, la capa o capas (4 y/o 14) de Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> ricas en Si en ciertas realizaciones de ejemplo pueden tener un coeficiente de extinción "k" de al menos 0,001, más preferentemente de al menos 0,003 (observación: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> estequiométrico tiene de manera efectiva un coeficiente de extinción "k" de 0). En ciertas realizaciones de ejemplo, la capa o capas (4 y/o 14) de Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> ricas en Si tienen un coeficiente de extinción "k" de aproximadamente 0,01 a 0,02.

Las capas 9 y 19 que reflejan los infrarrojos (IR) son preferentemente metálicas y/o conductoras, y pueden comprender o consistir esencialmente en plata (Ag), oro, o cualquier otro material adecuado que refleje los IR. Estas capas que reflejan los IR ayudan a permitir que un recubrimiento 27 tenga buenas características de control solar y/o de baja E. La capa o capas que reflejan los IR podrán estar ligeramente oxidadas en determinadas realizaciones de la presente invención.

Las capas 11 y 21 de contacto superiores pueden ser de o incluir óxido de níquel (Ni), óxido de cromo, o un óxido de aleación de níquel tal como óxido de níquel y cromo (NiCrO<sub>x</sub>), u otro material o materiales adecuados, en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención. El uso de, por ejemplo, NiCrO<sub>x</sub> para estas capas permite mejorar la durabilidad. Las capas de NiCrO<sub>x</sub> pueden estar completamente oxidadas en determinadas realizaciones de la presente invención (es decir, ser completamente estequiométricas), o pueden estar oxidadas al menos aproximadamente un 50 % en otras realizaciones de la presente invención. En ciertas realizaciones preferentes, el

NiCrO<sub>x</sub> para/en esta capa o capas puede ser ligeramente sub-estequiométrica (deficiente en oxígeno). Si bien NiCrO<sub>x</sub> es un material preferente para estas capas de contacto, los expertos en la materia reconocerán que otros materiales puedan ser utilizados en su lugar. Las capas de contacto 11 y/o 21 (p. ej., de NiCrO<sub>x</sub> o que incluyen el mismo) pueden o no pueden tener niveles de oxidación en diferentes realizaciones de la presente invención. Los niveles de oxidación significan que el grado de oxidación en la capa o capas cambia a lo largo de al menos parte del espesor de la capa o capas de modo que por ejemplo una capa de contacto puede tener niveles de manera que esté menos oxidada en la interfase de contacto con la capa que refleja los IR inmediatamente adyacente que en una porción de la capa o capas de contacto más alejadas o más/las más distantes de la capa que refleja los IR inmediatamente adyacente. Descripciones de diversos tipos de capas 11 y 21 de contacto de niveles de oxidación se exponen en la patente de Estados Unidos n.º 6.576.349.

Las capas 7 y 17 de contacto inferiores pueden comprender óxido de cinc (p. ej., ZnO) en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención. El óxido de cinc puede contener Al (p. ej., para formar ZnAlO) u otro elemento o elementos en ciertas realizaciones de ejemplo. En ciertas realizaciones alternativas de la presente invención, otra capa (p. ej., un óxido de NiCr, un óxido de Ni, o similares) puede proporcionarse entre la capa 17 que incluye óxido de cinc y la capa 19 que refleja los IR más cercana.

La capa dieléctrica 13 actúa como una capa de acoplamiento entre las dos mitades del recubrimiento 27, y es de óxido de estaño o lo incluye en determinadas realizaciones de la presente invención. Sin embargo, otros materiales dieléctricos se pueden utilizar en su lugar para la capa 13.

Las capas dieléctricas 23 y 25 pueden permitir que la resistencia ambiental del recubrimiento 27 se mejore, y también se proporcionan para fines cromáticos. En ciertas realizaciones de ejemplo, la capa dieléctrica 23 puede ser de óxido de estaño o incluirlo (p. ej., SnO<sub>2</sub>), aunque pueden utilizarse en su lugar otros materiales. La capa 25 dieléctrica de recubrimiento superior puede ser de nitruro de silicio o incluirlo (p. ej., Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) en ciertas realizaciones de la presente invención, aunque pueden utilizarse en su lugar otros materiales tal como dióxido de titanio, oxinitruro de silicio, óxido de estaño, óxido de cinc, óxido de niobio, o similares, tales como dieléctricos con un índice de refracción "n" de 1,6 a 3,0. La capa 23 (y/o otras capas en la Fig. 1) puede ser omitida en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención.

Otra capa o capas también pueden proporcionarse. Además, ciertas capas de recubrimiento 27 pueden eliminarse en ciertas realizaciones, mientras que otras pueden añadirse entre las diversas capas o las diversas capas se pueden dividir con otras capas añadidas entre las secciones divididas en otras realizaciones de la presente invención.

La Figura 2 ilustra el sistema de recubrimiento o capa 27 que se utiliza en la superficie n.º 2 de una unidad de ventana de VA. Los recubrimientos 27 de acuerdo con cualquier realización en la presente memoria pueden utilizarse en unidades de VA como se muestra en la Fig. 2. A fin de diferenciar el "interior" de la unidad de VA de su "exterior", el sol 29 se presenta esquemáticamente en el exterior. La unidad de VA incluye un panel o lámina de vidrio (es decir, el sustrato 1 de la Fig. 1) y un panel o lámina de vidrio 31 interior. Estos dos sustratos de vidrio (p. ej., vidrio flotado de 1-10 mm de espesor) se sellan en sus bordes periféricos por un sellador y/o espaciador convencional 33 y puede proporcionarse con una tira desecante convencional (no mostrada). Los paneles pueden entonces ser retenidos en un marco de retención de ventana o puerta convencional. Al sellar los bordes periféricos de las láminas de vidrio y reemplazando opcionalmente el aire en el espacio (o cámara) 30 aislante con un gas tal como argón, se forma una unidad de VA típica con alto valor aislante. Opcionalmente, el espacio aislante 30 puede estar a una presión inferior a la presión atmosférica en ciertas realizaciones alternativas (con o sin un gas en el espacio 30), aunque esto por supuesto no es necesario en todas las realizaciones. Si bien el lado interno del sustrato 1 se proporciona con el recubrimiento 27 en la Fig. 2, la presente invención no se limita (p. ej., el recubrimiento 27 puede proporcionarse en su lugar en la superficie interior del sustrato 31 en otras realizaciones de la presente invención).

La Fig. 3 ilustra el recubrimiento de la Fig. 1 que se utiliza en el contexto de una ventana laminada tal como un parabrisas de vehículo que incluye sustratos 1 y 31 tratados térmicamente y de vidrio curvado. En la Fig. 3, el recubrimiento 27 se proporciona sobre la superficie n.º 3, aunque la presente invención no está tan limitada. En otros casos, el recubrimiento puede proporcionarse en la superficie interior del otro sustrato.

Volviendo a la Fig. 1, mientras que varios espesores pueden ser utilizados en diferentes realizaciones de la presente invención, los espesores y materiales de ejemplo para las capas respectivas sobre el sustrato de vidrio 1 en la realización de la Fig. 1 son como se indican, hacia el exterior a partir del sustrato de vidrio:

Tabla 2 (Materiales/espesores de ejemplo; realización de la Fig. 1)

Capa	Intervalo preferente (Å)	Más preferente (Å)	Ejemplo (Å)
Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub> (capa 4)	50-450 Å	100-200 Å	140 Å
ZnO <sub>x</sub> (capa 7)	10-300 Å	40-150 Å	100 Å
Ag (capa 9)	50-250 Å	80-120 Å	95 Å
NiCrO <sub>x</sub> (capa 11)	10-100 Å	20-50 Å	37 Å

SnO <sub>2</sub> (capa 13)	0-1,000 Å	350-800 Å	550 Å
Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub> (capa 14)	50-450 Å	90-200 Å	115 Å
ZnO <sub>x</sub> (capa 17)	10-300 Å	40-150 Å	100 Å
Ag (capa 19)	50-250 Å	80-220 Å	95 Å
NiCrO <sub>x</sub> (capa 21)	10-100 Å	20-50 Å	37 Å
SnO <sub>2</sub> (capa 23)	0-750 Å	70-200 Å	105 Å
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (capa 25)	0-750 Å	120-320 Å	185 Å

En ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, el espesor total de la combinación de las capas 4 y 7 es menor que el espesor total de la combinación de cada una de: (a) capas 13-17, y (b) capas 23-25. En ciertas realizaciones de ejemplo, el espesor total de la combinación de las capas 4 y 7 no tiene un espesor superior a aproximadamente el 90 % que la combinación de las capas 23-25, más preferentemente no tiene un espesor superior a aproximadamente 80 %. En ciertas realizaciones de ejemplo, el espesor total de la combinación de las capas 4 y 7 no tiene un espesor superior a aproximadamente el 50 % del de la combinación de capas 13-17, más preferentemente no tiene un espesor superior a aproximadamente el 40 %, y lo más preferentemente no tiene un espesor superior a aproximadamente el 33 %.

En ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, los artículos recubiertos en la presente memoria pueden tener las siguientes características de baja E (baja emisividad) expuestas en la Tabla 3 cuando se miden monolíticamente (antes de cualquier TT opcional). Las resistencias laminares (R<sub>s</sub>) en la presente memoria tienen en cuenta todas las capas que reflejan los IR (p. ej., capas de plata 9, 19) en el recubrimiento, a menos que se indique expresamente lo contrario.

Tabla 3: Características de baja E/solares (monolítico; pre-TT)

Característica	General	Más preferente	Lo más preferente
R <sub>s</sub> (ohmios/cuadrado):	<= 5,0	<= 3,5	<= 3,0
E <sub>n</sub> :	<= 0,07	<= 0,04	<= 0,03
T <sub>vis</sub> /R <sub>s</sub> :	>= 20	>= 22	>= 25

En ciertas realizaciones de ejemplo, los artículos recubiertos en la presente memoria pueden tener las siguientes características, medidas monolíticamente por ejemplo, después del TT:

Tabla 4: Características de baja E/solares (monolítico; post-TT)

Característica	General	Más preferente	Lo más preferente
R <sub>s</sub> (ohmios/cuadrado):	<= 4,5	<= 3,0	<= 2,5
E <sub>n</sub> :	<= 0,07	<= 0,04	<= 0,03
T <sub>vis</sub> /R <sub>s</sub> :	>= 25	>= 30	>= 32 (o >= 34 o 36)

Como se ha explicado anteriormente, los valores más altos de la relación T<sub>vis</sub>/R<sub>s</sub> en las Tablas 3 y 4 son indicativos de una excelente combinación de una alta transmisión en el visible y un buen rendimiento solar (p. ej., reflexión de IR).

Además, los artículos recubiertos que incluyen los recubrimientos 27 de acuerdo con ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención tienen las siguientes características ópticas (p. ej., cuando se proporciona el recubrimiento o recubrimientos sobre un sustrato 1 de vidrio de sílice-cal-sosa transparente con 1 a 10 mm de espesor) (TT o sin TT). En la Tabla 5, todos los parámetros se miden monolíticamente, a menos que se indique lo contrario. En la Tabla 5 a continuación, R<sub>g</sub>Y es la reflexión visible desde el lado del vidrio (g) del artículo monolítico, mientras que R<sub>f</sub>Y es la reflexión visible desde el lado del artículo monolítico en el que se encuentra el recubrimiento/película (f) (es decir, el recubrimiento 27). Cabe señalar que los valores ΔE\* son, por supuesto, debidos al TT (p. ej., termoendurecimiento, templado, y/o curvado por calor). Todos los parámetros III. D65 están a 10 grados.

Tabla 5: Características ópticas (mono-TT)

Característica	General	Más preferente
T <sub>vis</sub> (o TY) (III. D65):	>= 70 %	>= 75 %
a* <sub>t</sub> (III. D65):	-4,0 a +1,0	-3,0 a 0,0
b* <sub>t</sub> (III. D65):	-3,0 a +4,0	-1,0 a 3,0
L* <sub>t</sub> (III. D65):	85 a 95	88 a 93
R <sub>g</sub> Y (III. D65):	1 a 10 %	3 a 9 %
a* <sub>g</sub> (III. D65):	-4,5 a +2,0	-3,0 a 0,0
b* <sub>g</sub> (III. D65):	-5,0 a +10,0	-4,0 a +8,0
L* <sub>g</sub> (III. D65):	25 a 40	28 a 34
R <sub>f</sub> Y (III. D65):	1 a 10 %	1 a 8 %
a* <sub>f</sub> (III. D65):	-14,0 a 10,0	-11,0 a 3,0
b* <sub>f</sub> (III. D65):	-9,0 a 20,0	-7,0 a 12,0
L* <sub>f</sub> (III. D65):	25 a 35	28 a 32



$\Delta E^*_t$ (transmisivo):	$\leq 8,0$	$\leq 5,0, 4,0, 3,0$ o $2,5$
$\Delta E^*_g$ (reflectante del lado del vidrio):	$\leq 8,0$	$\leq 5,0, 4,0, 3,0$ o $2,5$
Turbidez transmisiva:	$\leq 0,4$	$\leq 0,35$ , o $\leq 0,25$
$R_s$ (ohmios/cuadrado):	$\leq 5,0$	$\leq 3,0$ , o $\leq 2,5$

Sin embargo, cabe señalar que en otras realizaciones de ejemplo, la transmisión en el visible puede ser inferior (p. ej., tan baja como 60 %, o incluso 40-50 % en algunos casos).

5 El valor o valores  $\Delta E^*$  son importantes para determinar si existe o no correspondencia, o una correspondencia de color sustancial tras un TT, en el contexto de ciertas realizaciones de la presente invención. El color en la presente memoria se describe por referencia a los valores  $a^*$ ,  $b^*$  convencionales. El término  $\Delta a^*$  es simplemente indicativo de cuánto cambia el valor cromático  $a^*$  debido al TT (lo mismo se aplica a  $\Delta b^*$ ). Si el color cambia demasiado tras el TT (p. ej., si  $\Delta E^*$  es superior a 10), entonces el producto puede no ser comercialmente aceptable. Un valor muy alto de  $\Delta E^*$  también puede ser indicio de la destrucción de la capa de Ag durante el TT, y/o de una turbidez masiva.

10 El término  $\Delta E^*$  (y  $\Delta E$ ) es bien entendido en la técnica y se notifica, junto con diversas técnicas para su determinación, en la norma ASTM 2244-93, así como se notifica en Hunter *et. al.*, *The Measurement of Appearance*, 2ª Ed. Cap. 9, página 162 *et seq.* (John Wiley & Sons, 1987). Como se utiliza en la técnica,  $\Delta E^*$  (y  $\Delta E$ ) es una forma de expresar adecuadamente el cambio (o la falta del mismo) en la reflectancia y/o transmitancia (y por lo tanto también en la apariencia cromática) en un artículo después del TT o debido al TT.  $\Delta E$  puede calcularse mediante la técnica "ab", o mediante la técnica de Hunter (designada mediante el empleo de un subíndice "H").  $\Delta E$  se corresponde con la escala de Hunter Lab L, a, b (o  $L_h, a_h, b_h$ ). Del mismo modo,  $\Delta E^*$  corresponde a la escala CIE LAB  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . Ambos se consideran útiles y equivalentes para los fines de la presente invención. Por ejemplo, como se notifica en Hunter *et. al.* referenciado anteriormente, puede ser utilizada la técnica de coordenadas rectangulares/de escala (CIE LAB 1976) conocida como la escala  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , en la que:

15  $L^*$  es (CIE 1976) unidades de claridad  
 $a^*$  es (CIE 1976) unidades rojas verdosas  
 25  $b^*$  es (CIE 1976) unidades amarillas azulonas

y la distancia  $\Delta E^*$  entre  $L^*_o, a^*_o, b^*_o$  y  $L^*_1, a^*_1, b^*_1$  es:

$$\Delta E^* = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2} \quad (1)$$

30 en la que:

$$\Delta L^* = L^*_1 - L^*_o \quad (2)$$

$$\Delta a^* = a^*_1 - a^*_o \quad (3)$$

$$\Delta b^* = b^*_1 - b^*_o \quad (4)$$

40 en la que el subíndice "o" representa el recubrimiento (o artículo recubierto) antes del tratamiento térmico y el subíndice "1" representa el recubrimiento (artículo recubierto) después del tratamiento térmico; y los números empleados (p. ej.,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$ ) son los calculados por la técnica de coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  antes mencionada (CIE LAB 1976). De una manera similar,  $\Delta E$  puede calcularse utilizando la ecuación (1) reemplazando  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$  con los valores de Hunter Lab  $a_h, b_h, L_h$ . También dentro del alcance de la presente invención y la cuantificación de  $\Delta E^*$  están los números equivalentes si se convierten a los calculados por cualquier otra técnica que emplee el mismo concepto de  $\Delta E^*$  como se ha definido anteriormente.

45 Como se ha explicado anteriormente, los artículos recubiertos de acuerdo con ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención pueden tener un valor  $\Delta E^*$  (reflectante y/o transmisivo del lado del vidrio) debido al TT, que es no superior a aproximadamente 8,0, más preferentemente no superior a aproximadamente 5,0, incluso más preferentemente no superior a aproximadamente 4,0, incluso más preferentemente no superior a aproximadamente 3,0, y en ocasiones no superior a aproximadamente 2,5. Estos valores son indicativos de artículos recubiertos tratables térmicamente comercialmente aceptables. En realizaciones de laminados de la presente memoria, el valor  $\Delta E^*$  se mide normalmente antes de la laminación.

55 Además, los artículos recubiertos que incluyen recubrimientos 27 de acuerdo con ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención tienen las siguientes características (p. ej., cuando se proporciona el recubrimiento o recubrimientos en la superficie n.º 3 (u otra superficie adecuada) de un parabrisas de vehículo laminado tratado térmicamente como se muestra en la Fig. 3). En ciertos ejemplos, los sustratos de vidrio a este respecto pueden ser sustratos de vidrio transparente de aproximadamente 2,1 mm de espesor y la capa intermedia de PVB puede ser de aproximadamente 0,76 mm de espesor. De nuevo, todas las mediciones III. D65 estaban a 10 grados. En este caso,

puesto que el recubrimiento está en la superficie n.º 3 como se muestra en la Fig. 3, las mediciones del lado del vidrio serían tomadas desde el lado del laminado que sería el interior del vehículo.

Tabla 6: Características (parabrisas laminado-TT)

Característica	General	Más preferente
Lta (III. 2 grados)	>= 70 %	>= 75 %
T <sub>vis</sub> (o TY) (III. D65):	>= 70 %	>= 75 %
a* <sub>t</sub> (III. D65):	-5,0 a +1,0	-3,5 a 0,0
b* <sub>t</sub> (III. D65):	-3,0 a +5,0	-1,0 a 3,5
L* <sub>t</sub> (III. D65):	85 a 95	88 a 93
R <sub>g</sub> Y (III. D65):	1 a 11 %	3 a 9 %
a* <sub>g</sub> (III. D65):	-4,5 a +2,0	-3,0 a 0,0
b* <sub>g</sub> (III. D65):	-12,0 a +10,0	-10,0 a +8,0
L* <sub>g</sub> (III. D65):	30 a 40	34 a 37
R <sub>f</sub> Y (III. D65):	1 a 11 %	1 a 10 %
a* <sub>f</sub> (III. D65):	-10,0 a 5,0	-5,0 a 3,0
b* <sub>f</sub> (III. D65):	-10,0 a 20,0	-8,0 a 12,0
L* <sub>f</sub> (III. D65):	30 a 40	34 a 37
Turbidez transmisiva:	<= 0,4	<= 0,35 o <= 0,33
R <sub>solar</sub> (ISO 9050):	>= 25	>= 29
T <sub>solar</sub> (TS)	<= 47	<= 45

5 EJEMPLO 1

El siguiente Ejemplo 1 se proporciona con fines de ejemplo solamente, y no tiene por objeto ser limitante. Los siguientes ejemplos incluyen la pila de capas enumerada expuesta a continuación, hacia el exterior a partir del sustrato de vidrio transparente.

10

Tabla 7 Pila de capas para ejemplos

Capa	Espesor
Sustrato de vidrio	aproximadamente 2 a 2,3 mm
Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	140 Å
ZnAlO <sub>x</sub>	100 Å
Ag	95 Å
NiCrO <sub>x</sub>	37 Å
SnO <sub>2</sub>	550 Å
Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	115 Å
ZnAlO <sub>x</sub>	100 Å
Ag	95 Å
NiCrO <sub>x</sub>	37 Å
SnO <sub>2</sub>	105 Å
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	185 Å

Además, como se explica en la presente memoria, las dos capas de nitruro de silicio (Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) inferiores (que se dopan con Al en este Ejemplo) son preferentemente no estequiométricas y ricas en Si. Como se ha explicado anteriormente, se ha hallado que el uso de una combinación de una capa que incluye nitruro de silicio rica en Si y una capa que incluye óxido de cinc (p. ej., ZnAlO<sub>x</sub>) debajo de una capa que comprende plata permite que la plata se deposite de una manera que hace que su resistencia laminar disminuya (lo cual es deseable) en comparación a si hubiese otro material o materiales debajo de la plata. En ciertas realizaciones de ejemplo, la capa o capas que incluyen nitruro de silicio (Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) ricas en Si permiten que la relación T<sub>vis</sub>/R<sub>s</sub> aumente de manera significativa después del TT.

15

20

El proceso de pulverización catódica utilizado en la formación del artículo recubierto del Ejemplo 1 se expone a continuación, con una velocidad lineal de 5,0 m/min en una máquina de recubrimiento de vidrio plano Terra-G. A continuación, Ar, O y N se refieren a los respectivos flujos de gas de estos gases en la máquina de recubrimiento en unidades de ccm. La presión está en unidades de hPa. Voltios se refiere a voltios en el cátodo. Los objetivos de plata y NiCr eran objetivos planares, los objetivos de Sn eran Twin-Mags, los objetivos de ZnAl eran twin-PLs, y los objetivos de SiAl eran DCMs. La potencia es indicativa del punto de ajuste de potencia. Para los cátodos K11 y K12, la relación entre flujo de gas reactivo y la potencia fue de aproximadamente 4,43 ml/kW. Además, la configuración λ para la máquina de recubrimiento fue la siguiente: K15-174; K28-184; y K29-181.

25

Tabla 8: Procesamiento por pulverización catódica - Ejemplo 1

Cátodo	Objetivo	Potencia (kW)	Ar	O	N	Presión	Voltios
K11	SiAl	50	350	0	≈300+	2,71E-03	242,5
K12	SiAl	50	350	0	≈300+	1,75E-03	251,8
K15	ZnAl	51,3	250	525	0	1,99E-03	279,9

K21	Ag	8,0	150	0	0	1,27E-03	388,6
K25	NiCr	18,3	250	150	0	1,44E-03	510,1
K28	Sn	29,6	250	491	350	2,23E-03	260,7
K29	Sn	31,2	250	501	350	2,21E-03	257,2
K39	Sn	33,5	250	533	350	2,27E-03	268,2
K40	Sn	32,4	250	503	350	2,36E-03	256,7
K41	Sn	32,2	250	523	350	2,53E-03	267,0
K43	SiAl	65,0	350	0	371	2,05E-03	291,5
K46	ZnAl	43,5	250	545	0	1,49E-03	238,5
K49-b	Ag	9,5	150	0	0	1,32E-03	474,1
K50	NiCr	17,5	250	150	0	1,32E-03	498,7
K54	Sn	46,2	250	653	350	2,12E-03	311,0
K59	SiAl	69,0	350	0	514	2,78E-03	293,7
K60	SiAl	69,0	350	0	514	3,12E-03	336,0

Tras ser depositado por pulverización catódica sobre el sustrato de vidrio, el Ejemplo 1 tenía las siguientes características de ejemplo después de haber sido sometido al TT junto con otra hoja, separada por polvo, en un horno convencional (TT en un horno con ocho zonas de calor del elemento (479, 520, 540, 590, 620, 655, 660, 665 grados C, respectivamente, velocidad de línea de 28 cm/minuto):

Tabla 9: Características del Ejemplo 1 (monolítico-TT)

Características	Ejemplo 1
Trans. en el visible (Y) (III. D65, 10 grados):	78,86 %
a*	-1,35
b*	-0,47
L*	91,17
$\Delta E_t^*$	aproximadamente 4-5
Refl. del lado del vidrio (RY) (III D65, 10 grados):	7,01 %
a*	-2,39
b*	7,25
L*	31,83
$\Delta E_g^*$	aproximadamente 2-3
Refl. del lado de la película (FY) (III. D65, 10 grados)	6,26 %
a*	-10,43
b*	10,27
L*	30,07
R <sub>s</sub> (ohmios/cuadrado) (pre-TT)	aproximadamente 2,5 a 3
R <sub>s</sub> (ohmios/cuadrado) (post-TT)	2,30
T <sub>vis</sub> /R <sub>s</sub> (post-TT)	34,29
Turbidez transmisiva:	0,20

El artículo recubierto del Ejemplo 1 se lamina después a otra lámina de vidrio (p. ej., a través de PVB o aceite de índice) para formar un parabrisas laminado. El parabrisas laminado tenía las siguientes características. El laminado fue como se muestra en la Fig. 3, con el recubrimiento en la superficie n.º 3 (es decir, en la lámina de vidrio interior). Las mediciones de medida del "lado de película" en la Tabla 10 son como se aprecian a partir de lo que sería el exterior del vehículo, mientras que las mediciones del "lado de cristal" son como se aprecian a partir de lo que sería el interior del vehículo, puesto que el recubrimiento está en la superficie n.º 3 del laminado en este ejemplo.

Tabla 10: Características del Ejemplo 1 (laminado-TT)

Característica	Ejemplo 1
L <sub>ta</sub> (T <sub>vis</sub> ) (III. A, 2 grados):	76,06 %
Trans. en el visible (Y) (III. D.65, 10 grados):	76,3 %
a*	-2,59
b*	2,59
L*	90
Refl. del lado de vidrio (RY) (III D65, 10 grados):	8,65 %
a*	-0,85
b*	-7,96
L*	35,30
Refl. del lado de la película (FY) (III. D65, 10 grados)	8,87 %
a*	-2,19
b*	-5,60
L*	35,72
Turbidez transmisiva:	0,33
R <sub>solar</sub> (ISO 9050):	30
T <sub>solar</sub> :	42,5

Además de las ventajas expuestas anteriormente, se ha hallado sorprendente e inesperadamente que los artículos recubiertos de acuerdo con ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención han mejorado la tratabilidad térmica en comparación con otros recubrimientos conocidos. Por ejemplo, se ha hallado sorprendentemente que los artículos recubiertos de acuerdo con ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención pueden exponerse a un tratamiento térmico de aproximadamente 650 grados C en un horno en caja durante 12 minutos sin experimentar una pérdida en la transmisión en el visible superior a 2 % o delaminación. En otras palabras, cuando el artículo recubierto (normalmente en forma monolítica) se expone a un tratamiento térmico de aproximadamente 650 grados C durante 12 minutos, el artículo recubierto conserva al menos el 98 % de su transmisión en el visible anterior al tratamiento térmico. Esta temperatura y tiempo se utilizan como una referencia o referencias en la presente memoria, y no tienen por objeto ser limitantes; estos valores se utilizan para ilustrar la tratabilidad térmica mejorada (o estabilidad térmica mejorada) de ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención.

Como ejemplo de tratamiento térmico, el artículo recubierto puede someterse a un tratamiento térmico, al mismo tiempo que otra hoja de vidrio, estando las dos hojas separadas entre sí en el horno por un material en polvo conocido. Durante tal tratamiento térmico, el artículo recubierto puede estar situado en el horno a fin de ser separado de otra hoja de vidrio a través de un polvo conocido tal como Separol. De este modo, puede apreciarse que la estabilidad térmica pueda mejorarse significativamente de acuerdo con ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención.

Ciertos términos se utilizan predominantemente en la técnica de recubrimiento de vidrio, particularmente al definir las propiedades y características de gestión solar del vidrio recubierto. Tales términos se utilizan en la presente memoria de acuerdo con su significado bien conocido (a menos que se indique expresamente lo contrario) - véase el número de serie parental 10/400.080. Por ejemplo, las expresiones "tratamiento térmico" y "tratar térmicamente", como se utiliza en la presente memoria, significan calentar el artículo a una temperatura suficiente para lograr el templado térmico, curvado y o termoendurecimiento del artículo que incluye vidrio. Esta definición incluye, por ejemplo, calentar un artículo recubierto en una estufa u horno a una temperatura de al menos aproximadamente 580 o 600 grados C durante un periodo suficiente para permitir el templado, curvado, y/o termoendurecimiento, y también incluye el ensayo mencionado anteriormente para la estabilidad térmica a aproximadamente 650 grados C. En algunos casos, el TT puede ser de al menos aproximadamente 4 o 5 minutos, o más.

La turbidez es una dispersión de energía, un porcentaje de energía perdida a medida que se dispersa. La turbidez se puede medir, por ejemplo, por un medidor de turbidez de transmisión BYK Gardner como se apreciará por los expertos en la materia.

Si bien la invención ha sido descrita en relación con lo que se considera actualmente la realización más práctica y preferente, queda entendido que la invención no está limitada a la realización desvelada.

## REIVINDICACIONES

1. Un artículo recubierto que incluye un recubrimiento de múltiples capas (27) soportado por un sustrato de vidrio (1), comprendiendo el recubrimiento múltiples capas, hacia el exterior a partir del sustrato de vidrio:
- 5 una capa que comprende nitruro de silicio (4) situada directamente sobre el sustrato de vidrio (1) y en contacto con el mismo;
- una capa que comprende óxido de cinc (7) situada directamente sobre la capa que comprende nitruro de silicio y en contacto con la misma;
- 10 una capa que comprende plata (9) situada sobre la capa que comprende óxido de cinc y en contacto con la misma;
- una capa que comprende al menos un óxido metálico (11);
- una capa dieléctrica que comprende óxido de estaño (13);
- una capa dieléctrica que comprende nitruro de silicio (14);
- 15 una capa que comprende óxido de cinc (17);
- otra capa que comprende plata (19);
- una capa dieléctrica que comprende un óxido metálico (23); y
- otra capa dieléctrica que comprende nitruro de silicio (25); en donde el artículo recubierto se somete a un tratamiento térmico y tiene una relación  $T_{vis}/R_s$  de al menos 25 tras el tratamiento térmico, donde  $T_{vis}$  es el factor de transmisión en el visible en % y es la resistencia laminar del recubrimiento en unidades de ohmios/cuadrado, y un valor  $\Delta E^*$  transmisivo y/o reflectante del lado de vidrio inferior o igual a 8 debido al tratamiento térmico, en donde dicha capa que comprende nitruro de silicio (4) situada directamente sobre el sustrato de vidrio (1) y en contacto con el mismo es rica en Si y comprende  $Si_xN_y$ , donde x/y oscila de 0,8 a 1,0, y está parcialmente oxidada.
- 25 2. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en donde el artículo recubierto tiene una relación  $T_{vis}/R_s$  de al menos 30 tras el tratamiento térmico.
- 30 3. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en donde el artículo recubierto tiene una relación  $T_{vis}/R_s$  de al menos 32 tras el tratamiento térmico.
4. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en donde el artículo recubierto tiene una relación  $T_{vis}/R_s$  de al menos 34 tras el tratamiento térmico.
- 35 5. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende nitruro de silicio (4) es rica en Si y tiene un índice de refracción "n" de al menos 2,10.
6. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende nitruro de silicio (4) es rica en Si y tiene un índice de refracción "n" de 2,15 a 2,25.
- 40 7. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en donde el artículo recubierto comprende un parabrisas de vehículo laminado y ha sido sometido a un tratamiento térmico y la capa que comprende nitruro de silicio (4) se oxida para formar oxinitruro de silicio y tiene un índice de refracción "n" de 1,85 a 2,0.
- 45 8. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende nitruro de silicio (4) tiene un espesor de 10 a 20 nm (100 a 200 Å).
9. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en donde el artículo recubierto tiene una resistencia laminar,  $R_s$ , inferior o igual a 4,0.
- 50 10. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que al menos una de las capas que comprende nitruro de silicio (4) y la capa que comprende óxido de cinc (7) incluye además aluminio u otro(s) metal(es).
11. El artículo recubierto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto comprende un parabrisas de vehículo laminado y tiene un valor de turbidez transmisiva no superior a 0,35 y un valor solar total, TS, no superior a 46.
- 55 12. El artículo recubierto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el artículo recubierto es un parabrisas de vehículo laminado y tiene un valor solar total, TS, no superior a 44.
- 60 13. El artículo recubierto de la reivindicación 1, **caracterizado por que** cuando el artículo recubierto se expone a un tratamiento térmico de aproximadamente 650 °C durante 12 minutos, el artículo recubierto conserva al menos el 98 % de su transmisión en el visible anterior al tratamiento térmico.

14. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en donde el artículo recubierto comprende un parabrisas de vehículo laminado y la capa que comprende nitruro de silicio (4) se oxida para formar oxinitruro de silicio y tiene un índice de refracción "n" de 1,85 a 2,0.
- 5 15. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en donde el artículo recubierto se somete a un tratamiento térmico y tiene un valor  $\Delta E^*$  transmisivo y/o reflectante del lado de vidrio inferior o igual a 5 debido al tratamiento térmico.
16. El artículo recubierto de la reivindicación 15, en donde el artículo recubierto tiene un valor  $\Delta E^*$  transmisivo y/o reflectante del lado de vidrio inferior o igual a 4 debido al tratamiento térmico.
- 10 17. El artículo recubierto de la reivindicación 15, en donde el artículo recubierto tiene un valor  $\Delta E^*$  transmisivo y/o reflectante del lado de vidrio inferior o igual a 3 debido al tratamiento térmico.
- 15 18. El artículo recubierto de la reivindicación 15, en donde el artículo recubierto tiene un valor  $\Delta E^*$  transmisivo y/o reflectante del lado de vidrio inferior o igual a 2,5 debido al tratamiento térmico.
19. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en donde el artículo recubierto es un parabrisas de vehículo laminado y se somete a un tratamiento térmico.

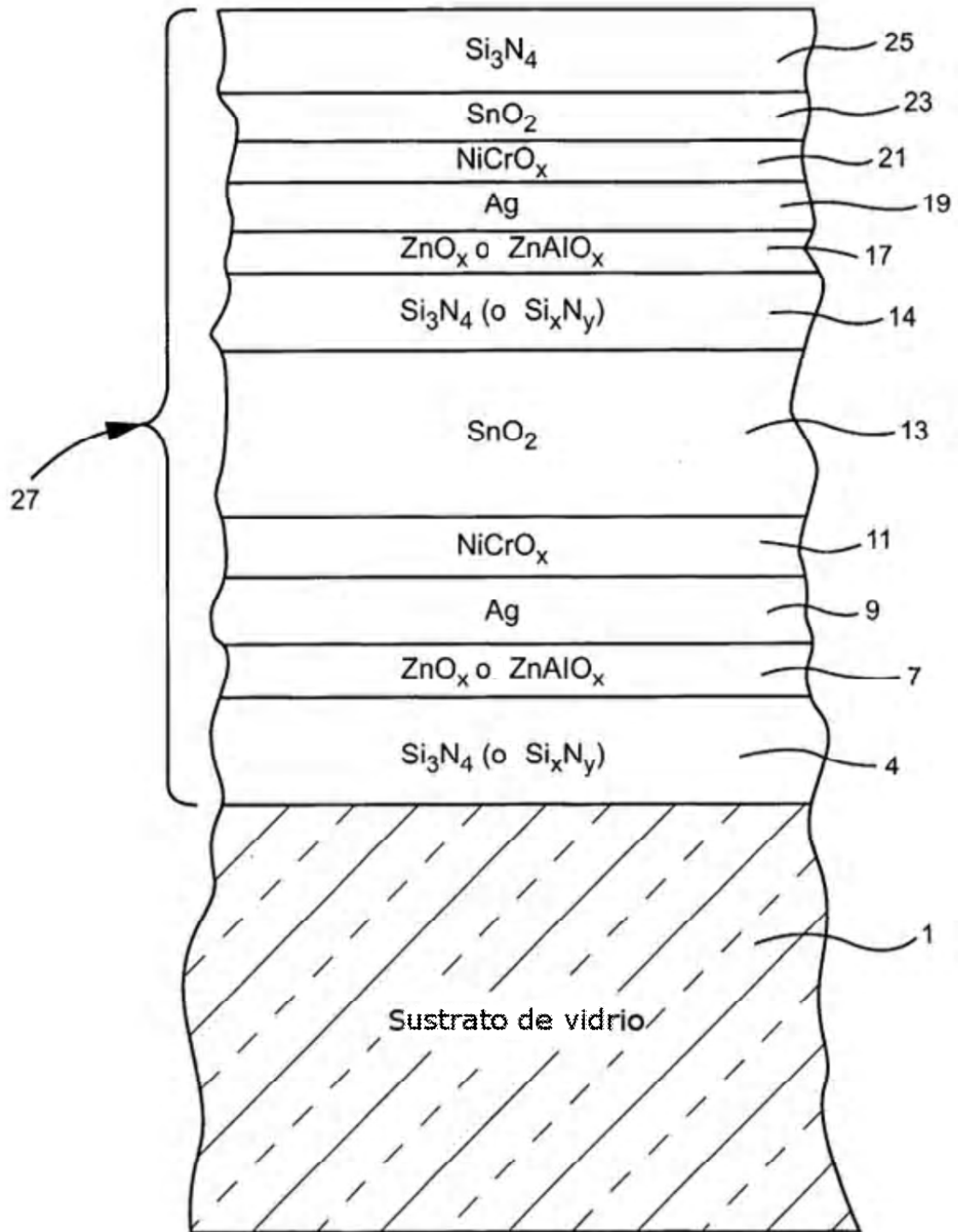


Fig. 1

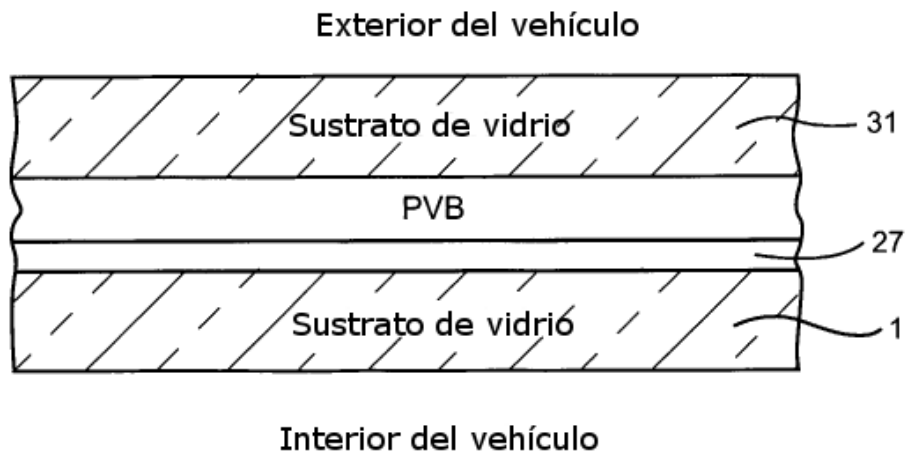
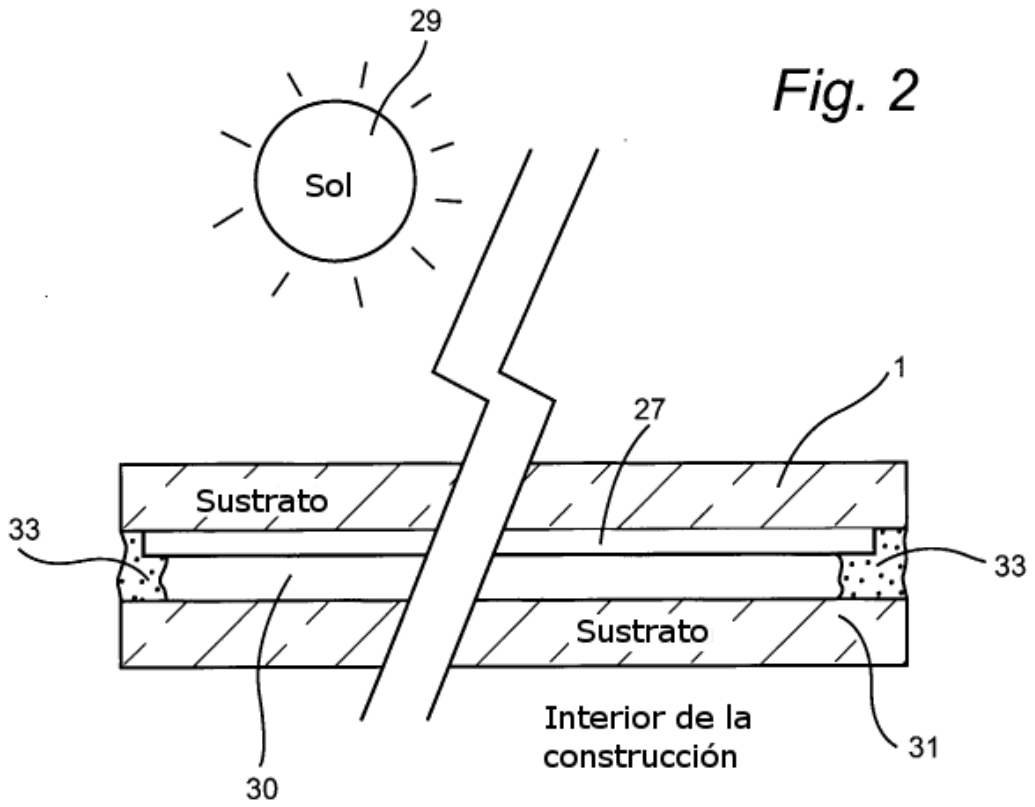


Fig. 3