

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 113**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2011 PCT/US2011/066500**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.07.2012 WO12096771**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2011 E 11808533 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 2663536**

54 Título: **Artículo recubierto termotratable que comprende una capa interruptora con amplias posibilidades de coloración**

30 Prioridad:

**11.01.2011 US 929263**

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

**27.03.2018**

73 Titular/es:

**GUARDIAN EUROPE S.À.R.L. (50.0%)  
Atrium Business Park, Extimus Building, 19, rue  
du Puits Romain  
8070 Bertrange, LU y  
GUARDIAN GLASS, LLC (50.0%)**

72 Inventor/es:

**UNQUERA, JAVIER;  
BENITO, GUILLERMO;  
DISTELDORF, BERND;  
IMRAN, MUHAMMAD y  
DIETRICH, ANTON**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 661 113 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 termotratable que comprende una capa interruptora con amplias posibilidades de coloración

- 5 La presente invención se refiere a artículos recubiertos que incluyen una capa reflectante de infrarrojos (IR) (p. ej., de o que incluye NiCr, NiCrN<sub>x</sub>, NbCr, NbCrN<sub>x</sub>, NbZr, NbZrN<sub>x</sub>, Nb y/o NbN<sub>x</sub>) intercalada entre al menos un par de capas dieléctricas, y/o un método de fabricación de los mismos. Los artículos recubiertos incluyen además una segunda capa metálica o una capa esencialmente metálica, referida en ocasiones como una capa interruptora, que puede ser esencialmente del mismo material que la capa reflectante de IR. La capa interruptora puede ser de o
- 10 incluir NiCr, NiCrN<sub>x</sub>, NbCr, NbCrN<sub>x</sub>, NbZr, NbZrN<sub>x</sub>, Nb y/o NbN<sub>x</sub> en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, y una o más de las capas dieléctricas pueden ser de o incluir nitruro de silicio en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención. En ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, la capa reflectante de IR es esencialmente más gruesa que la capa interruptora. Tales artículos recubiertos pueden usarse en el contexto de ventanas monolíticas, unidades de ventana de vidrio aislante (VA), ventanas laminadas, y/u otras
- 15 aplicaciones adecuadas, y opcionalmente pueden someterse a un tratamiento térmico (p. ej., templado térmicamente) en ciertos casos.

## Antecedentes y sumario de la invención

- 20 Los recubrimientos de control solar que tienen una pila de capas de vidrio/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiCr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> son conocidos en la técnica, en la que la capa de NiCr metálico es la única capa reflectante de infrarrojos (IR) en el recubrimiento. En ciertos casos, la capa de NiCr puede estar nitrurada. Por ejemplo, véase la patente de Estados Unidos n.º 6.926.967. Véase también la patente de Estados Unidos n.º 5.688.585. Además, el documento EP 0 747 329 A1 desvela un sistema de capas termotratable, duradero y químicamente resistente para vidrios usados para fines
- 25 automovilísticos y arquitectónicos que incluye una capa metálica de níquel o aleación del mismo, revestido con nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Aún más, el documento WO 2009 150 343 A2 se refiere a un sustrato transparente con una función de vidrio, que tiene una pila de capas finas que controlan la radiación solar. La pila comprende al menos dos capas de absorción funcionales, cada una flanqueada por dos capas transparentes que contienen un material dieléctrico. Las capas funcionales están fabricadas preferentemente de un metal que pertenece al grupo niobio,
- 30 tantalio, molibdenita, o circonio, y el metal de al menos una de las capas funcionales puede ser parcial o completamente nitruro. El documento US 2005 079 369 A1 desvela un artículo recubierto o sistema de capas que incluye al menos una capa reflectante de infrarrojos (IR) que incluye niobio (Nb), intercalada entre al menos un par de capas dieléctricas.

- 35 Desafortunadamente, si bien tales pilas de capas con capas reflectantes de IR que contienen NiCr proporcionan un control solar eficiente y buenos recubrimientos globales, son deficientes en términos de ser capaces de alcanzar una paleta más amplia de colores disponibles cuando se desee. Por ejemplo, con dicha pila de recubrimiento, si se desea un verde azulado, el enfoque es aumentar significativamente el espesor dieléctrico inferior que, desgraciadamente, se traduce en efectos de interferencia no deseados en ese recubrimiento particular.

- 40 De este modo, en determinadas realizaciones no limitantes de ejemplo de la presente invención, se desea proporcionar una pila de capas para un recubrimiento que pueda lograr un intervalo más amplio de posibilidades de color cuando se desee, en comparación con la pila de capas de vidrio/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiCr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> anteriormente identificada.

- 45 Se ha descubierto sorprendentemente que mediante la introducción de una capa interruptora en la dieléctrica inferior de la pila de capas identificada anteriormente, pueden lograrse tales mejoras. Se ha descubierto que la provisión de una capa interruptora metálica fina, esencialmente metálica, o que contiene nitruro metálico de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 6 en la dieléctrica inferior del recubrimiento identificado anteriormente se proporciona para mejorar el control y/o intervalos del color cuando se desee, y también proporciona una buena estabilidad térmica
- 50 (valor(es) bajo(s) de  $\Delta E^*$ ), si se desea.

- En algunos ejemplos de realizaciones de la presente invención, los artículos recubiertos sometido a un tratamiento térmico (TT) tienen un valor  $\Delta E^*$  reflectante en el lado de vidrio debido a un tratamiento térmico no superior a 4,5, más preferentemente no superior a 4,0, incluso más preferentemente no superior a 3,5, y lo más preferentemente no superior a 3,0. Para los fines del ejemplo, el tratamiento térmico (TT) puede tener una duración de al menos
- 55 aproximadamente 5 minutos a una temperatura(s) de al menos aproximadamente 580 grados C, y es suficiente para el templado térmico. El término  $\Delta E^*$  se conoce en la técnica y es indicativo de la estabilidad térmica tras el tratamiento térmico, y se define y explica por ejemplo en la patente de Estados Unidos n.º 6.926.967.

- 60 Los artículos recubiertos se pueden diseñar para lograr diversas coloraciones reflectantes en el lado de vidrio deseado en diferentes realizaciones de ejemplo de la presente invención, incluyendo, entre otros, una coloración reflectante en el lado de vidrio verde, bronce, gris y/o azul, si se desea.

- 65 En términos generales, ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención satisfacen una o más de las necesidades enumeradas anteriormente proporcionando un artículo recubierto de acuerdo con la reivindicación 1 que incluye un sistema de capas soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el sistema de capas: una

primera capa dieléctrica que comprende nitruro de silicio; una primera capa que comprende NiCr en el sustrato de vidrio sobre al menos la primera capa que comprende nitruro de silicio; una segunda capa dieléctrica que comprende nitruro de silicio en el sustrato de vidrio sobre al menos la primera capa que comprende NiCr; una segunda capa que comprende NiCr en el sustrato de vidrio sobre al menos la segunda capa dieléctrica; una tercera capa dieléctrica que comprende nitruro de silicio en el sustrato de vidrio sobre al menos la segunda capa que comprende NiCr; y en el que la segunda capa que comprende NiCr es al menos dos veces más gruesa que la primera capa que comprende NiCr.

En otras determinadas realizaciones de ejemplo de la presente invención, se proporciona un artículo recubierto de acuerdo con la reivindicación 6 que incluye un sistema de capas soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el sistema de capas: una primera capa dieléctrica; una primera capa que comprende NiCr y/o Nb en el sustrato de vidrio sobre al menos la primera capa dieléctrica; una segunda capa dieléctrica en el sustrato de vidrio sobre al menos la primera capa dieléctrica y la primera capa que comprende NiCr y/o Nb; una segunda capa que comprende NiCr y/o Nb en el sustrato de vidrio sobre al menos la segunda capa dieléctrica; una tercera capa dieléctrica en el sustrato de vidrio sobre al menos la segunda capa que comprende NiCr y/o Nb; y en el que la segunda capa dieléctrica se sitúa directamente entre la primera y segunda capas que comprenden NiCr y/o Nb, y en contacto con las mismas. Una o más de las capas dieléctricas pueden ser de o incluir nitruro de silicio en las realizaciones de ejemplo de la presente invención. Una o ambas de las capas que comprenden NiCr y/o Nb pueden ser de o incluir uno o más elementos de NiCr, NiCrN<sub>x</sub>, NbCr, NbCrN<sub>x</sub>, NbZr, NbZrN<sub>x</sub>, Nb y/o NbN<sub>x</sub> en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención.

### En los dibujos

La Fig. 1 es una vista en sección transversal parcial de una realización de un artículo recubierto monolítico (sometido a un tratamiento térmico o sin tratamiento térmico) de acuerdo con una realización de ejemplo de la presente invención.

La Fig. 2 es una vista en sección transversal parcial de una realización de un artículo recubierto monolítico (sometido a un tratamiento térmico o sin tratamiento térmico) de acuerdo con otra realización de ejemplo de la presente invención.

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

Ciertas realizaciones de la presente invención proporcionan un recubrimiento o sistema de capas que puede usarse en ventanas tales como ventanas monolíticas (p. ej., ventanas de vehículos, residenciales, y/o arquitectónicas), unidades de ventana VA, y/u otras aplicaciones adecuadas. Ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención proporcionan un sistema de capas que se caracteriza por el control del color, buenos intervalos de colores posibles, y/o estabilidad del color tras un tratamiento térmico. Con respecto a la estabilidad tras un tratamiento térmico (TT), esto significa un valor bajo de  $\Delta E^*$ ; en el que  $\Delta$  es indicativo de un cambio de  $a^*$ ,  $b^*$  y  $L^*$  considerando un TT tal como templado térmico, doblado por calor, o termoendurecimiento, monolíticamente y/o en el contexto de entornos de doble panel, tales como unidades VA o los laminados. En ciertas realizaciones de ejemplo, la estabilidad del color con TT puede resultar en la coincidencia sustancial entre las versiones sometidas a un tratamiento térmico y sin tratamiento térmico del recubrimiento o sistema de capas. En otras palabras, en aplicaciones monolíticas y/o VA, en ciertas realizaciones de la presente invención, dos sustratos de vidrio que tienen el mismo sistema de recubrimiento sobre los mismos (un TT tras la deposición y el otro sin TT) parecen a simple vista prácticamente idénticos.

Las expresiones "tratamiento térmico" y "tratar térmicamente", como se usa en la presente memoria, significan calentar el artículo a una temperatura suficiente para lograr el templado térmico, doblado por calor, 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 grados C, más preferentemente al menos aproximadamente 600 grados C, durante un periodo suficiente para permitir el templado, doblado, y/o termoendurecimiento. En ciertos casos, el TT puede tener una duración de al menos aproximadamente 4 o 5 minutos. El artículo recubierto puede o no puede someterse a un tratamiento térmico en diferentes realizaciones de la presente invención.

Las Figuras 1-2 son vistas laterales en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con realizaciones de ejemplo de la presente invención. Diferentes materiales de ejemplo se muestran en las Figs. 1-2. Haciendo referencia a las Figs. 1-2, el artículo recubierto incluye al menos un sustrato 1 (p. ej., sustrato de vidrio transparente, verde, bronce, gris, azul, o azul verdoso con aproximadamente un espesor de 1,0 a 12,0 mm), una primera capa dieléctrica 2 (p. ej., de o que incluye nitruro de silicio (p. ej., Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), óxido de estaño, o algún otro dieléctrico adecuado), y la capa interruptora 3 de o que incluye un material esencialmente metálico o metálico, tal como NiCr, NiCrN<sub>x</sub>, NbCr, NbCrN<sub>x</sub>, NbZr, NbZrN<sub>x</sub>, Nb y/o NbN<sub>x</sub>. Se apreciará que la capa interruptora 3 sea un tipo de capa absorbente y, opcionalmente, pueda ser nitrurada en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención. Si bien la capa interruptora 3 puede incluir una determinada cantidad de oxígeno en ciertos casos, es preferible que la capa interruptora 3 esté esencialmente exenta de oxígeno, tal como no más de 5 % de oxígeno, más preferentemente no más de aproximadamente 3 % o 2 % de oxígeno en ciertas realizaciones. El artículo recubierto

incluye, además, una capa dieléctrica 4 (p. ej., de o que incluye nitruro de silicio (p. ej.,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), óxido de estaño, o algún otro dieléctrico adecuado) y una capa 5 reflectante de infrarrojos (IR) de o que incluye un material reflectante de IR esencialmente metálico o metálico, tal como NiCr,  $\text{NiCrN}_x$ , NbCr,  $\text{NbCrN}_x$ , NbZr,  $\text{NbZrN}_x$ , Nb y/o  $\text{NbN}_x$ . Se apreciará que la capa 5 reflectante de IR pueda estar opcionalmente nitrurada en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención. Si bien la capa 5 reflectante de IR puede incluir una determinada cantidad de oxígeno en ciertos casos, es preferible que la capa 5 esté esencialmente exenta de oxígeno, tal como no más de 5 % de oxígeno, más preferentemente no más de aproximadamente 3 % o 2 % de oxígeno en ciertas realizaciones. El artículo recubierto incluye además una capa 6 de revestimiento dieléctrico de un material dieléctrico adecuado, tal como uno o más elementos de nitruro de silicio (p. ej.,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), óxido de estaño, óxido de circonio, o algún otro dieléctrico adecuado). En ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, el recubrimiento 7 no incluye ningún bloqueo de IR metálico o capa reflectante de o a base de Ag o Au. En ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, la capa 5 reflectante de IR refleja al menos parte de la radiación IR, y no contacta con cualquier otra capa reflectante de IR metálica. En ciertas realizaciones de ejemplo, es posible para cada una de las capas 2, 3, 4, 5 y 6 incluir otros materiales tales como dopantes. Se apreciará por supuesto que otras capas también se puedan proporcionar, o ciertas capas se puedan omitir, y puedan usarse diferentes materiales, en ciertas realizaciones alternativas de la presente invención.

En ciertas realizaciones de ejemplo, la capa 5 reflectante de IR y la capa interruptora 3 pueden ser de los mismos materiales o esencialmente los mismos materiales como se ha indicado anteriormente. En ciertas realizaciones de ejemplo, la capa 5 reflectante de IR, es esencialmente más gruesa que la capa interruptora 3, y por lo tanto se conoce como la capa reflectante de IR, mientras que la capa 3 más fina se conoce como capa interruptora, ya que proporciona la capacidad de ajuste y/o ajuste de color en ciertas realizaciones de ejemplo. La provisión de la capa interruptora 3 resulta en un intervalo mejorado y más amplio de posibilidades de color y se ha observado estabilidad térmica con la adición de esta capa. Por ejemplo, cuando se desea un color generalmente verde, cuando la capa interruptora 3 se usa, se consigue un color verde azulado deseable de la reflexión en el lado de vidrio, dando como resultado la posibilidad de sustituir un cuerpo de vidrio verde teñido con esta pila de capas. Por otra parte, cuando no está presente ninguna capa interruptora 3, el color reflectante en el lado del vidrio de la pila era verde amarillo en vez del verde azulado deseado. Este es sólo un ejemplo de cómo la adición de la capa interruptora 3 puede mejorar la selección duración y/o control del color. Efectos similares se pueden encontrar en otros colores tales como bronce o gris en ciertos casos. En ciertas realizaciones de ejemplo, la capa absorbente/interruptora 3 es metálica, o esencialmente metálica, y se proporciona entre las primera y segunda capas de nitruro (p. ej., capas a base de nitruro de silicio) 2 y 4 con el fin de reducir o prevenir la oxidación de la capa 3 durante un posible tratamiento térmico (p. ej., templado térmico, doblado por calor, y/o termoendurecimiento), permitiendo de esta manera la coloración predecible que debe alcanzarse tras el tratamiento térmico a múltiples ángulos de visión.

El recubrimiento 7 general de las Figs. 1-2 incluye al menos las capas 2-6. Cabe destacar que los términos "óxido" y "nitruro", como se usan en la presente memoria, incluyen diversas estequiometrías. Por ejemplo, la expresión nitruro de silicio incluye  $\text{Si}_3\text{N}_4$  estequiométrico, así como nitruro de silicio no estequiométrico. Las capas 2-6 pueden depositarse en el sustrato 1 mediante pulverización catódica con magnetrón, por cualquier otro tipo de pulverización catódica, o por medio de cualquier otra técnica adecuada en diferentes realizaciones de la presente invención. Si bien las Figs. 1-2 ilustran un recubrimiento 7 de una manera en la que la capa 5 reflectante de IR está en contacto directo con las capas dieléctricas 4 y 6, la presente invención no es tan limitada. Otra(s) capa(s) puede(n) proporcionarse entre las capas 4 y 5 (y/o entre las capas 5 y 6) en otras realizaciones de la presente invención. Además, puede(n) proporcionarse otra(s) capa(s) entre el sustrato 1 y la capa 2, o en otros lugares del recubrimiento, en ciertas realizaciones de la presente invención; y/u otra(s) capa(s) puede(n) proporcionarse en el sustrato 1 sobre la capa 4 en determinadas realizaciones de la presente invención. De este modo, si bien el recubrimiento 7 o capas del mismo está/están "en" o "soportado por" el sustrato 1 (directa o indirectamente), se puede(n) proporcionar otra(s) capa(s) entre ellos. Por lo tanto, por ejemplo, el sistema de capas 7 y las capas del mismo mostradas en las Figs. 1-2 se consideran "en" el sustrato 1 incluso cuando se puede(n) proporcionar otra(s) capa(s) entre ellos (es decir, los términos "en" y "soportado por", como se usan en la presente memoria, que no están limitados para ponerse en contacto directamente).

En ciertas realizaciones de la presente invención, las capas dieléctricas 2, 4 y 6 pueden tener cada una un índice de refracción "n" de 1,7 a 2,7, más preferentemente de 1,9 a 2,5 en ciertas realizaciones, y lo más preferentemente de aproximadamente 2,0 a 2,06 en las realizaciones preferentes de la presente invención. Una, dos o tres de estas capas 2, 4, 6 pueden ser de o incluir nitruro de silicio y/u oxinitruro de silicio en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención. En tales realizaciones de la presente invención en las que las capas 2, 4 y/o 6 comprenden nitruro de silicio (p. ej.,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), las dianas de pulverización catódica que incluyen Si empleado para formar estas capas pueden o no mezclarse con hasta 1-20 % (p. ej., 8 %) en peso de aluminio o acero inoxidable (p. ej. SS # 316), con aproximadamente esta cantidad que luego aparece en las capas así formadas. Incluso con esta(s) cantidad(es) de aluminio y/o acero inoxidable, tales capas 2 y 4 aún se consideran capas dieléctricas.

Si bien las Figs. 1-2 ilustran un artículo recubierto de acuerdo con una realización de la presente invención en forma monolítica, los artículos recubiertos de acuerdo con otras realizaciones de la presente invención pueden comprender unidades de ventana VA (vidrio aislante). En realizaciones de VA, el recubrimiento 7 de las Figs. 1-2 se puede proporcionar en la pared interior del sustrato exterior de la unidad VA, y/o en la pared interior del sustrato interior, o

en cualquier otra ubicación adecuada en otras realizaciones de la presente invención. Una unidad VA de ejemplo puede comprender un par de sustratos de vidrio transparente separados cada uno aproximadamente 3-6 mm de espesor, uno de los cuales está revestido con un recubrimiento 7 en la presente memoria en determinados casos de ejemplo, en los que el espacio entre los sustratos puede ser de aproximadamente 5 a 30 mm, más preferentemente de aproximadamente 10 a 20 mm, y lo más preferentemente de aproximadamente 16 mm. En determinados casos de ejemplo, el recubrimiento 7 puede proporcionarse en la superficie interior de cualquier sustrato orientado hacia el espacio. En cierta realización preferente, el sustrato de vidrio 1 mostrado en la Fig. 1 puede ser el sustrato de vidrio exterior de una unidad de ventana VA y el recubrimiento 7 puede estar proporcionado en la superficie interior del sustrato 1 de vidrio exterior. El espacio entre sustratos en una unidad VA puede ser llenado con aire y/o gas argón en ciertas realizaciones de ejemplo.

Volviendo a las Figs. 1-2, varios espesores pueden usarse de conformidad con una o más de las necesidades discutidas en la presente memoria. De acuerdo con ciertas realizaciones de ejemplo no limitativas de la presente invención, los espesores de ejemplo y materiales para las respectivas capas 2-6 en el sustrato de vidrio 1 son según se indican en ciertas realizaciones de ejemplo para diversos colores deseados:

Tabla 1 (Espesores de ejemplo no limitativos de realizaciones de color verde)

Capa	Intervalo de ejemplo (Å)	Preferente (Å)	Mejor (Å)
Nitruro de silicio (capa 2):	50-1.000 Å	80-500 Å	100-250 Å
Interruptora (capa 3):	10-100 Å	15-60 Å	20-45 Å
Nitruro de silicio (capa 4)	100-2.000 Å	400-1.500 Å	700-1.200 Å
Reflectante de IR (capa 5):	50-400 Å	70-300 Å	140-220 Å
Nitruro de silicio (capa 6):	100-1.200 Å	300-900 Å	400-750 Å

La Tabla 1 anterior se refiere a, por ejemplo, realizaciones en las que la coloración generalmente verde reflectante en el lado de vidrio es deseable. En tales realizaciones, cuando se usa la capa interruptora 3, se consigue un color verde azulado deseable a partir de la reflexión en el lado de vidrio. Por otra parte, cuando no está presente ninguna capa interruptora 3, el color reflectante en el lado de vidrio de la pila era verde amarillento en vez del verde azulado deseado. Así, la presencia de la capa interruptora ha demostrado dar lugar a un resultado inesperado en la mejora de la coloración a este respecto. En cada una de las realizaciones, el espesor de la capa 4 dieléctrica intermedia permite el control sobre el color y el grado de interferencia entre las capas 3 y 5. En ciertas realizaciones de ejemplo, la capa 4 dieléctrica intermedia es al menos dos veces más gruesa que la capa 2 dieléctrica inferior, más preferentemente al menos aproximadamente tres veces, y más preferentemente al menos aproximadamente cuatro o cinco veces más gruesa que la capa 2 dieléctrica inferior; esto permite que el color sea controlado de una manera deseable, mientras que al mismo tiempo permite la interferencia entre las capas 3 y 5 que van a reducirse. Los intervalos del espesor de ejemplo con respecto a otras realizaciones de ejemplo se exponen a continuación.

Tabla 2 (Espesores de ejemplo no limitativos de realizaciones de color bronce)

Capa	Intervalo de ejemplo (Å)	Preferente (Å)	Mejor (Å)
Nitruro de silicio (capa 2):	50-1.000 Å	100-500 Å	200-400 Å
Interruptora (capa 3):	10-100 Å	15-60 Å	30-50 Å
Nitruro de silicio (capa 4)	70-1.000 Å	100-500 Å	180-320 Å
Reflectante de IR (capa 5):	50-400 Å	70-300 Å	140-220 Å
Nitruro de silicio (capa 6):	100-1.200 Å	300-900 Å	300-650 Å

Tabla 3 (Espesores de ejemplo no limitativos de realizaciones de color gris)

Capa	Intervalo de ejemplo (Å)	Preferente (Å)	Mejor (Å)
Nitruro de silicio (capa 2):	50-1.000 Å	100-500 Å	200-400 Å
Interruptora (capa 3):	20-200 Å	50-150 Å	70-115 Å
Nitruro de silicio (capa 4)	70-1.000 Å	80-300 Å	100-200 Å
Reflectante de IR (capa 5):	30-300 Å	50-200 Å	80-120 Å
Nitruro de silicio (capa 6):	100-1.200 Å	300-900 Å	400-600 Å

En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, la estabilidad del color con un TT puede resultar en una coincidencia sustancial entre las versiones sometidas a un tratamiento térmico y sin tratamiento térmico del recubrimiento o sistema de capas. En otras palabras, en las aplicaciones monolíticas y/o VA, en ciertas realizaciones de la presente invención dos sustratos de vidrio que tienen el mismo sistema de recubrimiento sobre los mismos (un TT tras la deposición y el otro sin TT) parecen a simple vista prácticamente idénticos.

Antes de llevar a cabo cualquier tratamiento térmico opcional (TT), tal como templado térmico, en ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención, los artículos recubiertos tienen características de color según se indica en las Tablas 4 y 6 (unidad monolítica y/o VA). Cabe señalar que el subíndice "G" significa el color reflectante en el lado de vidrio, el subíndice "T" significa el color transmisor, y el subíndice "F" significa el color en el lado de película. Como se conoce en la técnica, lado de vidrio (G) significa el color reflectante cuando se ve desde el lado del vidrio (en contraposición al lado de capa/película) del artículo recubierto. El lado de película (F) significa el color reflectante cuando se ve desde el lado del artículo recubierto en el que se proporciona el recubrimiento 7. La Tabla 5

expuesta a continuación ilustra ciertas características de artículos recubiertos de acuerdo con ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención tras un TT, tal como templado térmico (unidades monolíticas y/o VA) para todos los colores - las siguientes características en la Tabla 4 (sin TT) son también aplicables a artículos recubiertos por TT en la presente memoria, excepto para las adiciones expuestas en la Tabla 5. La Tabla 4 se refiere a realizaciones de color verde (véase también la Tabla 1 anterior), y la Tabla 6 se refiere a realizaciones de color bronce. Se usó I11. C, observador de grado 2. La resistencia laminar, en unidades de ohmios/cuadrado, también se proporciona a continuación en las Tablas 4 y 6.

Tabla 4: Características color/ópticas (sin TT en realizaciones de color verde)

	General	Preferente	Más preferente
$T_{vis}$ (TY):	8-50 %	10-32 %	15-30 %
$L^*_T$	34-92	-7 a 0	-5 a -1,5
$a^*_T$	-9 a +4	-7 a 0	-5 a -1,5
$b^*_T$	-2 a + 12	0 a +10	+3 a +8
$R_{GY}$ (lado del vidrio):	8-50 %	10-45 %	30-40 %
$L^*_G$	34-76	40-80	60-72
$a^*_G$	-30 a -8	-22 a -10	-20 a -13
$b^*_G$	-15 a +2	-9 a 0	-7 a -1
$R_s$ ( $\Omega$ /cuadrados):	< 140	< 100	40-75

Tabla 5: Características color/ópticas (tras TT; además de la Tabla 2)

	General	Preferente	Más preferente
$\Delta E^*_G$	$\leq 4,0$	$\leq 3,0$	$\leq 2,5$

Tabla 6: Características color/ópticas (sin TT en realizaciones de color bronce)

	General	Preferente	Más preferente
$T_{vis}$ (TY):	8-50 %	10-32 %	15-30 %
$L^*_T$	34-92	37-76	-41-62
$a^*_T$	-9 a +4	-7 a 0	-5 a -1,5
$b^*_T$	-4 a + 12	-2 a +8	0 a +3
$R_{GY}$ (lado del vidrio):	8-50 %	10-30 %	12-20 %
$L^*_G$	34-76	35-60	40-52
$a^*_G$	-1 a +7	0 a +5	+1 a +3
$b^*_G$	0 a + 11	+1 a +9	+3 a +6
$R_s$ ( $\Omega$ /cuadrados):	< 140	< 100	40-75

Los valores ópticos sometidos a un tratamiento térmico (p. ej.,  $a^*$ ,  $b^*$ , transmisión) son similares a los expuestos anteriormente, en vista de los bajos valores  $\Delta E^*$  reflectantes en el lado de vidrio ( $\Delta E^*_G$ ) alcanzados en relación con ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención.

Para los fines de único ejemplo, una pluralidad de ejemplos que representan diferentes realizaciones de ejemplo de la presente invención se expone a continuación.

### Ejemplos

Los Ejemplos 1-5 eran artículos recubiertos monolíticos, con la pila de capas como se muestra en la Fig. 1. Las capas 2, 4 y 6 de nitruro de silicio en cada ejemplo fueron depositadas por pulverización catódica de una diana de silicio (dopada con aproximadamente 8 % de Al) en una atmósfera que incluye gas nitrógeno. Las capas 3 y 5 de  $NiCrN_x$  en cada ejemplo se depositaron mediante pulverización catódica de aproximadamente 80/20 Ni/Cr en una atmósfera que incluye argón y gas nitrógeno (p. ej., flujo de gas nitrógeno de aproximadamente 10 ml/kW). Los Ejemplos 1-3 eran simulaciones, mientras que los Ejemplos 4-5 eran productos reales que tienen espesores de capa similares a las simulaciones de los Ejemplos 1-2, respectivamente. Los espesores de las capas estaban en angstroms. Los Ejemplos 1 y 4 eran los productos de color verde reflectantes en el lado de vidrio, los Ejemplos 2 y 5 eran los productos de color bronce reflectantes en el lado de vidrio, y el Ejemplo 3 era un producto de color gris reflectante en el lado de vidrio.

### Ejemplos

Capa	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
Nitruro de silicio (capa 2):	153 Å	305 Å	320 Å	153 Å	305 Å
Interruptora de $NiCrN_x$ (capa 3):	32 Å	41 Å	93 Å	32 Å	41 Å
Nitruro de silicio (capa 4):	1.044 Å	239 Å	150 Å	1.044 Å	239 Å
Reflectante de IR que contiene $NiCrN_x$ (capa 5):	18 Å	171 Å	100 Å	184 Å	171 Å
Nitruro de silicio (capa 6):	582 Å	431 Å	500 Å	582 Å	431 Å

## ES 2 661 113 T3

Medidos monóticamente, los Ejemplos 1 y 4-5 tenían las siguientes características (recocidas y sin TT, monolíticas) (I11. C, observador de grado 2).

Parámetro	Ej. 1 (verde)	Ej. 4 (verde)	Ej. 1 (bronce)
$T_{vis}$ (TY) (transmisivo):	21,76 %	21,07 %	22,54 %
$a^*_T$	-3,9	-2,82	-3,66
$b^*_T$	8,05	5,01	0,34
$R_{GY}$ (% refl. en el lado de vidrio):	36 %	36,87 %	15,82 %
$a^*_G$ :	-17,8	-15,95	2,22
$b^*_G$ :	-1,08	-6,62	4,74

- 5 Los sustratos de vidrio eran transparentes y tenían aproximadamente un espesor de 4 o 6 mm en cada Ejemplo. Un Ejemplo comparativo (EC) se usó para fines de comparación. El Ejemplo comparativo (EC) era el mismo que los Ejemplos 1 y 4, excepto que la capa interruptora 3 se omitió. El EC se caracterizó según se indica:

### EJEMPLO COMPARATIVO

10

Parámetro	EC
$T_{vis}$ (TY) (transmisivo):	21,52 %
$a^*_T$	0,54
$b^*_T$	5,18
$R_{GY}$ (% refl. en el lado de vidrio):	44 %
$a^*_G$ :	-10
$b^*_G$ :	8,75

- 15 Comparando el Ejemplo comparativo (EC) con los Ejemplos 1 y 4, se puede observar que la omisión de la capa interruptora 3 dio lugar a un color reflectante en el lado de vidrio que adquiere un color verde amarillo en lugar del verde azulado deseado (tenga en cuenta el valor  $b^*$  reflectante altamente positivo en el lado de vidrio de 8,75 para el EC). Se apreciará que la adición de la capa interruptora 3 mejora inesperadamente las características de coloración deseadas como se muestra y explica anteriormente.

- 20 Una vez dada la divulgación anterior, resultarán evidentes para el experto en la materia muchas otras características, modificaciones y mejoras. Por lo tanto, tales otras características, modificaciones y mejoras se consideran parte de la presente invención, cuyo alcance viene determinado por las siguientes reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un artículo recubierto que incluye un sistema de capas (7) soportado por un sustrato de vidrio (1), comprendiendo el sistema de capas (7):
- 5 una primera capa dieléctrica (2) que comprende nitruro de silicio con un espesor de 50-1.000 Å;  
 una primera capa que comprende NiCr (3) con un espesor de 10-100 Å en el sustrato de vidrio (1) sobre al menos la primera capa dieléctrica (2) que comprende nitruro de silicio;  
 una segunda capa dieléctrica (4) que comprende nitruro de silicio con un espesor de 100-2.000 Å en el sustrato  
 10 de vidrio (1) sobre al menos la primera capa dieléctrica (2) que comprende nitruro de silicio y la primera capa que comprende NiCr (3);  
 una segunda capa que comprende NiCr (5) con un espesor de 140-220 Å en el sustrato de vidrio (1) sobre al menos la segunda capa dieléctrica (4) que comprende nitruro de silicio;  
 una tercera capa dieléctrica (6) que comprende nitruro de silicio con un espesor de 100-1.200 Å en el sustrato de  
 15 vidrio (1) sobre al menos la segunda capa que comprende NiCr (5); y en donde la segunda capa que comprende NiCr (5) es al menos dos veces más gruesa que la primera capa que comprende NiCr (3).
2. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la segunda capa dieléctrica (4) que comprende nitruro de silicio está situada directamente entre la primera (3) y la segunda (5) capas que comprenden NiCr y en contacto con las mismas.
- 20 3. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una de la primera (3) y la segunda (5) capas que comprenden NiCr comprende NiCrN<sub>x</sub>.
- 25 4. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la segunda capa (5) que comprende NiCr es al menos tres veces más gruesa que la primera capa (3) que comprende NiCr, preferentemente al menos cuatro veces más gruesa y lo más preferentemente al menos cinco veces.
- 30 5. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el artículo recubierto se somete a un tratamiento térmico y tiene un valor  $\Delta E^*$  reflectante en el lado de vidrio no superior a 4,0 tras el tratamiento térmico y/o debido al mismo.
6. Un artículo recubierto que incluye un sistema de capas (7) soportado por un sustrato de vidrio (1), comprendiendo el sistema de capas:
- 35 una primera capa dieléctrica (2) que comprende nitruro de silicio con un espesor de 50-1.000 Å;  
 una primera capa que comprende NiCr y/o Nb (3) con un espesor de 10-100 Å en el sustrato de vidrio (1) sobre al menos la primera capa dieléctrica (2) que comprende nitruro de silicio;  
 una segunda capa dieléctrica (4) que comprende nitruro de silicio con un espesor de 100-2.000 Å en el sustrato  
 40 de vidrio (1) sobre al menos la primera capa dieléctrica (2) que comprende nitruro de silicio y la primera capa que comprende NiCr y/o Nb (3);  
 una segunda capa que comprende NiCr y/o Nb (5) con un espesor de 140-220 Å en el sustrato de vidrio (1) sobre al menos la segunda capa dieléctrica (4) que comprende nitruro de silicio;  
 una tercera capa dieléctrica (6) que comprende nitruro de silicio con un espesor de 100-1.200 Å en el sustrato de  
 45 vidrio (1) sobre al menos la segunda capa que comprende NiCr y/o Nb (5); y  
 en donde la segunda capa que comprende NiCr y/o Nb es al menos dos veces más gruesa que la primera capa que comprende NiCr y/o Nb; y  
 en donde la segunda capa dieléctrica (4) que comprende nitruro de silicio está situada directamente entre la  
 primera (3) y la segunda (5) capas que comprenden NiCr y/o Nb, y en contacto con las mismas.
- 50 7. El artículo recubierto de la reivindicación 6, en el que al menos una de la primera (3) y la segunda (5) capas que comprenden NiCr y/o Nb está nitrurada.
8. El artículo recubierto de la reivindicación 6, en el que cada una de la primera (3) y la segunda (5) capas que comprenden NiCr y/o Nb consiste esencialmente en NiCr, NiCrN<sub>x</sub>, NbCr, NbCrN<sub>x</sub>, NbZr, NbZrN<sub>x</sub>, Nb y/o NbN<sub>x</sub>.
- 55 9. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones 6-9, en el que la segunda capa (5) que comprende NiCr y/o Nb es al menos cuatro veces más gruesa que la primera capa (3) que comprende NiCr y/o Nb.
- 60 10. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el artículo recubierto se somete a un tratamiento térmico y tiene un valor  $\Delta E^*$  reflectante en el lado de vidrio no superior a 3,0 tras el tratamiento térmico y/o debido al mismo.
- 65 11. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el artículo recubierto tiene una transmisión en el espectro visible de aproximadamente el 15-30 %.

## ES 2 661 113 T3

12. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el artículo recubierto no tiene una capa reflectante de infrarrojos (IR) a base de Ag y/o Au.
- 5 13. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el artículo recubierto comprende una unidad de ventana VA o una ventana monolítica.
14. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones 6-9, en donde el artículo recubierto no se somete a un tratamiento térmico.
- 10 15. El artículo recubierto de cualquiera de las reivindicaciones 6-9, en el que cada una de la primera (3) y la segunda (5) capas que comprenden NiCr y/o Nb comprende NbZr, que puede ser opcionalmente nitruro.

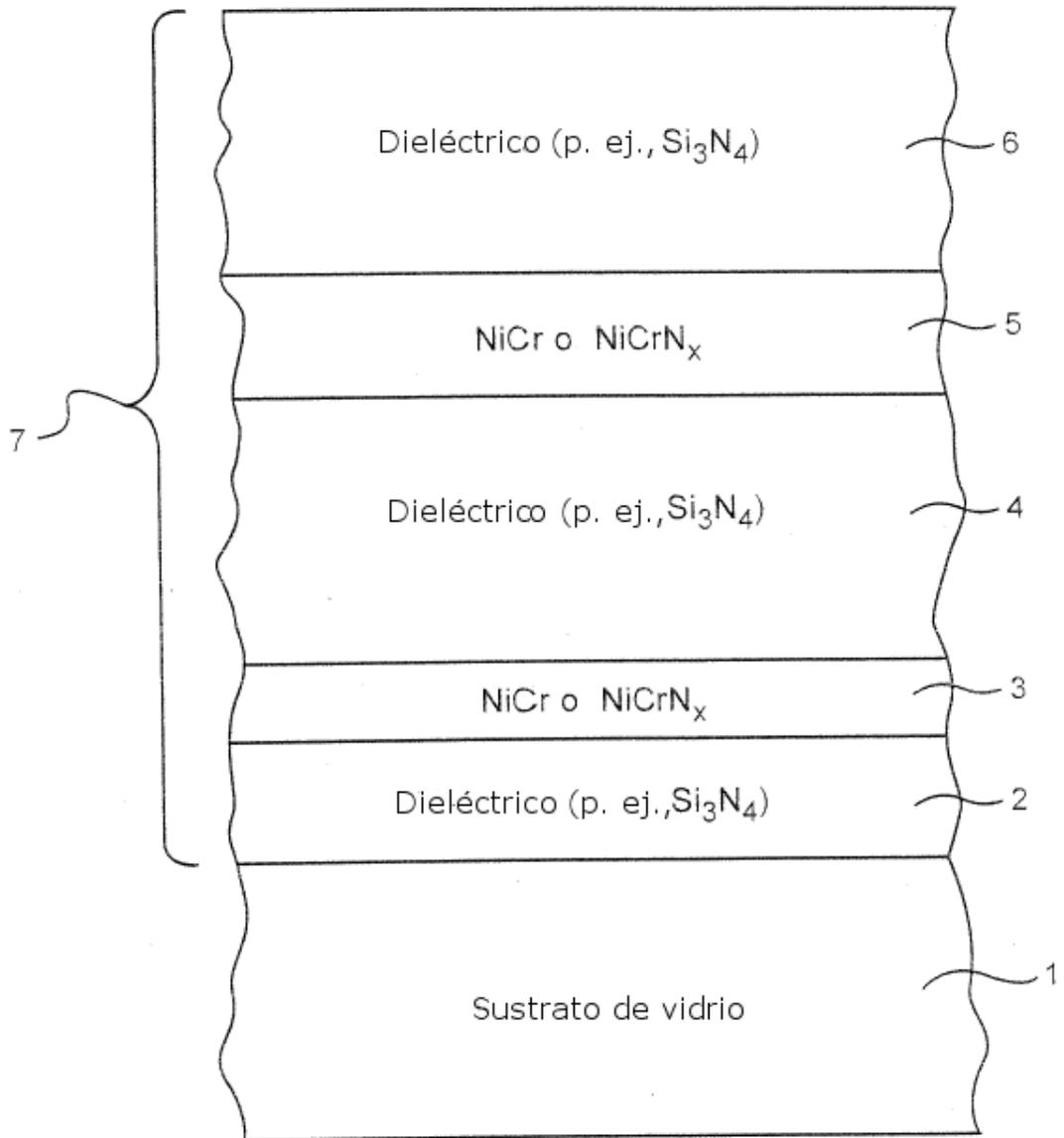


FIG. 1

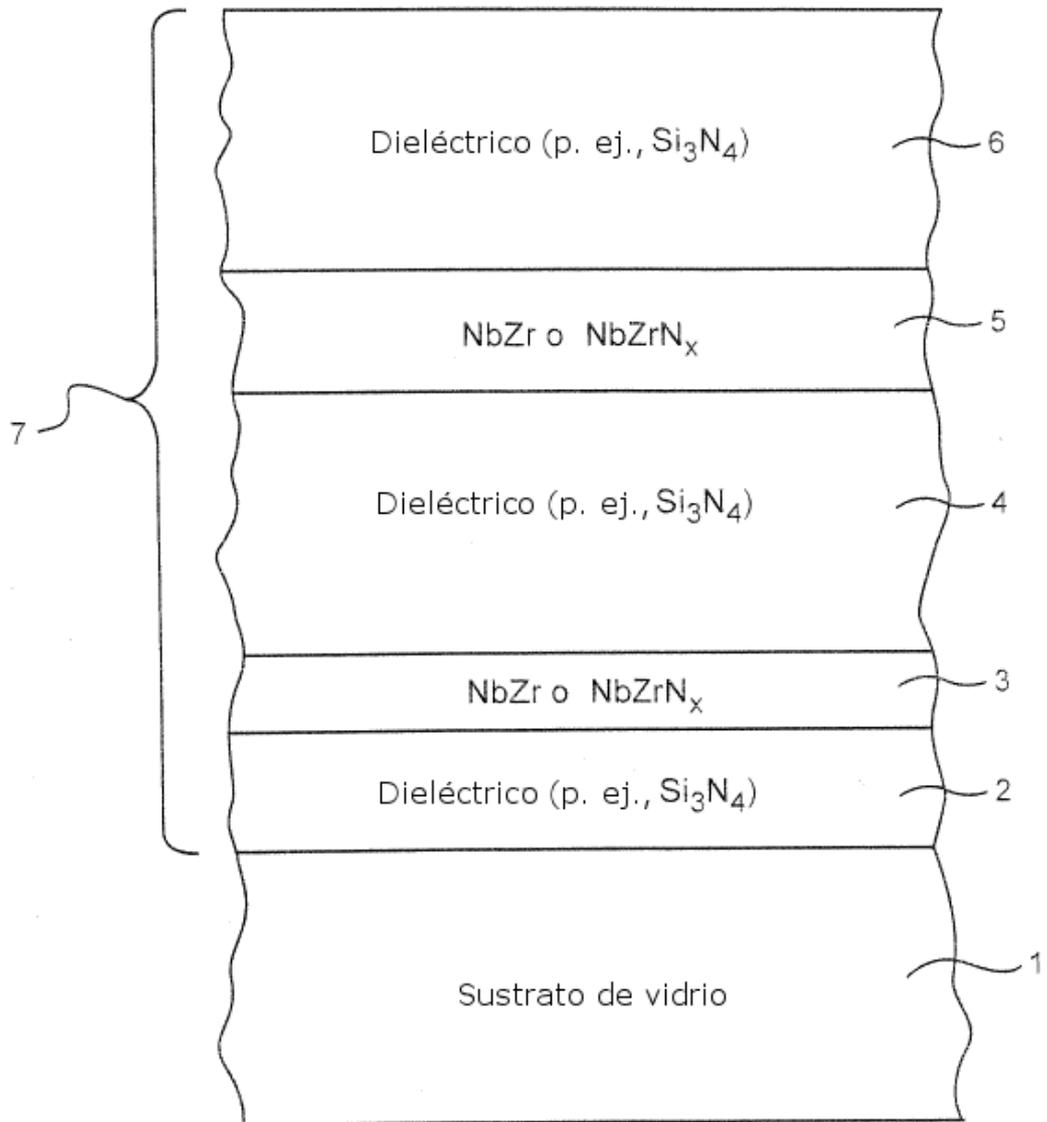


FIG. 2