

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 677**

51 Int. Cl.:

C23C 14/08 (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01)
C03C 17/34 (2006.01)
C03C 17/36 (2006.01)
C03C 17/38 (2006.01)
C03C 17/42 (2006.01)
C23C 14/58 (2006.01)
G02B 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2001 PCT/US2001/46087**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.11.2017 WO02040418**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2001 E 01988248 (9)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 1330418**

54 Título: **Método de fabricación de artículos recubiertos y artículos recubiertos fabricados de este modo**

30 Prioridad:

24.10.2000 US 242543 P
22.10.2001 US 7382

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 663 677 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método de fabricación de artículos recubiertos y artículos recubiertos fabricados de este modo

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

10 La presente invención se refiere en general a métodos para fabricar artículos recubiertos, p. ej., transparencias recubiertas para automóviles, y a los artículos recubiertos fabricados de este modo.

2. Descripción de la tecnología actualmente disponible

15 Se sabe reducir la acumulación de calor en el interior de un vehículo proporcionando un parabrisas laminado que tiene dos capas de vidrio con un recubrimiento de control solar atenuante de infrarrojos (IR) o ultravioleta (UV) colocado entre las capas para proteger el recubrimiento de control solar de daño mecánico y/o químico. Estos parabrisas convencionales se fabrican conformando y recociendo dos "piezas en bruto" de vidrio plano (una de las cuales tiene el recubrimiento de control solar depositado sobre las mismas) para formar dos capas de vidrio conformado y recocido y luego asegurar las capas de vidrio junto con una capa intermedia de plástico. Debido a que
20 los recubrimientos de control solar convencionales incluyen capas de metal que reflejan el calor, las piezas en bruto de vidrio se colocan una encima de la otra durante el calentamiento con el recubrimiento funcional intercalado entre las piezas en bruto de vidrio para evitar un calentamiento y enfriamiento irregular, que puede afectar la forma final de las capas. Ejemplos de parabrisas de automóviles laminados y métodos de fabricación de los mismos se divulgan en la patente de los EE.UU. n.º 4.820.902; 5.028.759; y 5.653.903.

25 Sería ventajoso proporcionar un recubrimiento de control solar en otras transparencias de automóviles, tales como las luces laterales, luces traseras, techos solares, techos lunares, etc. Sin embargo, los procesos de fabricación de parabrisas laminados no se adaptan fácilmente a la fabricación de otros tipos de transparencias para automóviles laminadas y/o no laminadas. Por ejemplo, las luces laterales para automóviles convencionales se fabrican generalmente a partir de una pieza en bruto de vidrio individual que se calienta individualmente, se conforma y se temple hasta una curvatura deseada dictada por las dimensiones de la abertura del vehículo en la que se instalará la luz lateral. Un problema que se plantea en la fabricación de luces laterales que no se encuentran al fabricar parabrisas es el problema de calentar individualmente piezas en bruto de vidrio que tienen un recubrimiento de control solar que refleja el calor.

30 Además, si la luz lateral se coloca de tal manera que el recubrimiento está sobre la superficie de la luz lateral orientada en dirección opuesta al vehículo (la superficie externa), el recubrimiento es susceptible al daño mecánico de objetos que golpean el recubrimiento y al daño químico de la lluvia ácida o los detergentes de lavado de coches. Si el recubrimiento está sobre la superficie de la luz lateral orientada al interior del vehículo (la superficie interna), el recubrimiento es susceptible al daño mecánico de ser tocado por los pasajeros del vehículo o de enrollarse hacia arriba y hacia abajo en el canal de ventana, y al daño químico por el contacto con limpiadores de vidrio convencionales. Además, si el recubrimiento es un recubrimiento de baja emisividad, este puede promover un efecto invernadero que atrape el calor dentro del vehículo.

35 Aunque se sabe reducir el daño químico o la corrosión de un recubrimiento mediante un segundo recubrimiento de un material químicamente resistente, estos segundos recubrimientos suelen aplicarse normalmente lo más finamente posible para no afectar negativamente a la estética del recubrimiento subyacente y para no aumentar significativamente el emisividad del recubrimiento subyacente. Dichos segundos recubrimientos finos no cumplen con los requisitos de durabilidad para el transporte, el procesamiento o el uso final de las transparencias para
40 automóviles recubiertas convencionales, que se dañan fácilmente y se exponen continuamente al entorno. Además, dichos segundos recubrimientos finos no mitigarían el problema del efecto invernadero tratado anteriormente. Ejemplos de segundos recubrimientos convencionales se divulgan en las patentes de los EE.UU. n.º 4.716.086; 4.786.563; 5.425.861; 5.344.718; 5.376.455; y 5.584.902

45 La patente de EE.UU. n.º 5.019.458 describe sustratos recubiertos, p. ej., espejos de superficie frontal y sustratos de vidrio de baja emisividad, que tienen una superficie de plata reflectante y un recubrimiento protector que comprende una capa de alúmina porosa con un espesor en el intervalo de μm y una capa de SiO_2 de sellado sobre la capa de alúmina. Una capa de sulfuro de cinc se proporciona entre la capa de plata y la capa de alúmina para mejorar la adhesión del recubrimiento protector al sustrato plateado, superando los problemas relacionados con el
50 desprendimiento del recubrimiento protector del sustrato en el uso en exteriores debido al fallo del enlace alúmina-plata.

55 Por lo tanto, sería ventajoso proporcionar un método para fabricar un artículo, p. ej., una transparencia para automóviles laminada o no laminada, que tenga un recubrimiento funcional que reduce o elimina al menos algunos de los problemas tratados anteriormente.

Sumario de la invención

Se proporciona un método de fabricación de un sustrato recubierto como se define en la reivindicación 1. El método incluye proporcionar un sustrato que tiene un recubrimiento funcional con un primer valor de emisividad de menos de 0,1, en el que el recubrimiento funcional incluye una pluralidad de películas de recubrimiento anti-reflectantes que comprenden materiales dieléctricos o anti-reflectantes seleccionados de entre óxidos de metal u óxidos de aleaciones de metal, y una o más películas reflectantes infrarrojas que comprenden un metal noble reflectante; depositar un material de recubrimiento que comprende del 35 % en peso al 100 % en peso de alúmina y del 0 % en peso al 65 % en peso de sílice que tiene un segundo valor de emisividad sobre al menos una parte del recubrimiento funcional antes del calentamiento para proporcionar una pila de recubrimiento que tiene un valor de emisividad que es un factor de 2 o mucho más grande que el valor de emisividad del recubrimiento funcional; y calentar el sustrato recubierto. La invención puede ponerse en práctica para fabricar artículos laminados y de una sola capa. Para los artículos laminados, el recubrimiento protector generalmente puede ser más fino que para los artículos de una sola capa. El recubrimiento protector de la invención no solo proporciona una mayor protección del daño mecánico y/o químico para el recubrimiento funcional subyacente, sino que también proporciona características de calentamiento mejoradas al calentar y/o conformar el sustrato recubierto.

Un método para fabricar un artículo laminado en la práctica de la invención incluye proporcionar un primer sustrato que tiene una superficie principal; aplicar un recubrimiento funcional que tiene un valor de emisividad de menos de 0,1 sobre al menos una parte de la superficie principal del primer sustrato, en el que el recubrimiento funcional incluye una pluralidad de películas de recubrimiento anti-reflectantes que comprenden materiales dieléctricos o anti-reflectantes seleccionados de entre óxidos de metal u óxidos de aleaciones de metal, y una o más películas reflectantes infrarrojas que comprenden un metal noble reflectante; aplicar un recubrimiento protector que comprende del 35 % en peso al 100 % en peso de alúmina y del 0 % en peso al 65 % en peso de sílice sobre al menos una parte del recubrimiento funcional para formar una pila de recubrimiento que tiene un valor de emisividad que es un factor de 2 o mucho más grande que el valor de emisividad del recubrimiento funcional; proporcionar un segundo sustrato; calentar el primer y segundo sustratos individualmente hasta las formas deseadas; y laminar el primer y segundo sustratos junto con una capa intermedia.

Al fabricar un artículo recubierto de acuerdo con la presente invención, un sustrato con un recubrimiento funcional se calienta en un horno y se enfría. En la práctica de la invención, se aplica un material de recubrimiento protector que aumenta la emisividad sobre al menos una parte del recubrimiento funcional para aumentar la emisividad del sustrato recubierto antes del calentamiento.

Un artículo de la invención incluye un sustrato, un recubrimiento funcional como se estableció anteriormente depositado sobre al menos una parte del sustrato, y un recubrimiento protector que comprende del 35 % en peso al 100 % en peso de alúmina y del 0 % en peso al 65 % en peso de sílice depositado sobre el recubrimiento funcional. El recubrimiento funcional y el recubrimiento protector definen una pila de recubrimiento, y el recubrimiento protector proporciona a la pila de recubrimiento una emisividad que es un factor de 2 o mucho más alto que el del recubrimiento funcional solo.

Un artículo laminado de la invención incluye una primera capa que tiene una primera superficie principal, un recubrimiento funcional como se estableció anteriormente depositado sobre al menos una parte de la primera superficie principal, y un recubrimiento protector que comprende del 35 % en peso al 100 % en peso de alúmina y del 0 % en peso al 65 % en peso de sílice depositado sobre al menos una parte del recubrimiento funcional para formar una pila de recubrimiento que tiene una emisividad, con el recubrimiento protector configurado para aumentar la emisividad de la pila de recubrimiento en un factor de 2 o más sobre la emisividad del recubrimiento funcional solo. El artículo incluye además una segunda capa, y una capa intermedia ubicada entre la primera y la segunda capas.

Un artículo monolítico, p. ej., una transparencia para automóviles de la invención incluye un sustrato, p. ej., un sustrato de vidrio, y un recubrimiento funcional como se estableció anteriormente depositado sobre al menos una parte del sustrato. Un recubrimiento protector se deposita sobre el recubrimiento funcional para formar una pila de recubrimiento. El recubrimiento protector comprende del 35 % en peso al 100 % en peso de alúmina y del 0 % en peso al 65 % en peso de sílice y puede tener un espesor de 1 μm to 5 μm . El recubrimiento protector puede proporcionar la pila de recubrimiento preferentemente con una emisividad de al menos 0,5.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una vista lateral en sección (no a escala) de una parte del borde de una transparencia para automóviles laminada, p. ej., una luz lateral, que incorpora las características de la invención; la Fig. 2 es una vista en perspectiva parcialmente rota de un aparato (con partes retiradas para mayor claridad) para la producción de piezas en bruto de vidrio G (recubiertas o no) en la práctica de la invención; la Fig. 3 es una vista lateral en sección (no a escala) de una parte de un artículo monolítico que incorpora las características de la invención; la Fig 4 es un gráfico que muestra los resultados del ensayo de abrasión de Taber en sustratos que tienen un

recubrimiento protector de la invención en comparación con los sustratos sin el recubrimiento protector; la Fig. 5 es un gráfico de la turbidez media de los sustratos seleccionados de la Fig. 4;

la Fig. 6 es un gráfico del valor de la emisividad frente al espesor de recubrimiento en sustratos que tienen un recubrimiento protector de la invención; y

5 la Fig. 7 es un diagrama de barras que muestra los efectos del tratamiento térmico y el espesor de recubrimiento sobre la abrasión de Taber en sustratos recubiertos que tienen un recubrimiento protector de la invención.

Descripción de las realizaciones preferentes

10 Tal como se usa en el presente documento, los términos espaciales o direccionales, tales como "izquierda", "derecha", "interno/a", "externo/a", "encima", "abajo", "superior", "inferior", y similares, se refieren a la invención tal como se muestra en las figuras de los dibujos. Sin embargo, debe entenderse que la invención puede suponer diversas orientaciones alternativas y, por consiguiente, dichos términos no deben considerarse como limitantes. Además, tal como se usa en el presente documento, todos los números que expresan dimensiones, características físicas, parámetros de procesamiento, cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, y similares, usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los valores numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se pretenden obtener mediante la presente invención. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada valor numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de las técnicas de redondeo habituales. Además, debe entenderse que todos los intervalos divulgados en el presente documento abarcan los valores de intervalo iniciales y finales y cualquiera y todos los subintervalos subincluidos en el mismo. Por ejemplo, se debe considerar que un intervalo fijado de "1 a 10" incluye cualquiera y todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10; es decir, todos los subintervalos que comienzan con un valor mínimo de 1 o superior y que terminen con un valor máximo de 10 o menos, p. ej., de 5,5 a 10. Las expresiones sustrato "plano" o "sustancialmente plano" se refieren a un sustrato que es sustancialmente de forma plana; es decir, un sustrato que se encuentra principalmente en un único plano geométrico, cuyo sustrato, tal como entendería un experto en la técnica, puede incluir ligeras torsiones, proyecciones o depresiones en el mismo. Además, tal como se usa en el presente documento, las expresiones "depositado sobre", "aplicado sobre", o "proporcionado sobre" significan depositados o proporcionados sobre, pero no necesariamente, en contacto superficial con. Por ejemplo, un recubrimiento "depositado sobre" un sustrato no excluye la presencia de una o más películas de recubrimiento diferentes de la misma o diferente composición ubicada entre el recubrimiento depositado y el sustrato.

35 Tal como se apreciará a partir del siguiente análisis, el recubrimiento protector de la invención puede utilizarse en la fabricación de artículos tanto laminados como no laminados, p. ej., artículos de una sola capa. Para su uso con artículos laminados, el recubrimiento protector puede ser generalmente más fino que en los artículos no laminados. Los componentes estructurales y un método de fabricación de un artículo laminado a modo de ejemplo de la invención se describirán en primer lugar y, a continuación, se describirá un artículo monolítico a modo de ejemplo de la invención. Por "monolítico" se entiende que tiene un único sustrato estructural o una capa primaria, p. ej., una capa de vidrio. Por "capa primaria" se entiende un soporte primario o un miembro estructural. En el siguiente análisis, el artículo a modo de ejemplo (ya sea laminado o monolítico) se describe como una luz lateral para automóviles. Sin embargo, la invención no está limitada a las luces laterales para automóviles, sino que puede usarse con cualquier artículo, tal como, pero sin limitación, unidades de vidrio aislante, ventanas laminadas para residencias o comerciales (p. ej., tragaluces) o transparencias para vehículos de tierra, aire, espacio, sobreacuáticos y/o subacuáticos, p. ej., parabrisas, luces traseras, techos solares o lunares, solo por nombrar algunos ejemplos.

La Fig. 1 ilustra una luz lateral 10 laminada que incorpora las características de la invención. La luz lateral 10 laminada incluye una primera pieza en bruto o capa 12 que tiene una superficie 13 principal externa y una superficie 14 principal interna. Un recubrimiento funcional 16 se deposita sobre al menos una parte, preferentemente toda la superficie principal 14. Tal como se describirá con más detalle, un recubrimiento protector 17 de la invención se deposita sobre al menos una parte, preferentemente todo el recubrimiento funcional 16, y ayuda no solo en el aumento de la durabilidad mecánica y química, sino que también proporciona características térmicas mejoradas para la flexión y/o la conformación de la pieza en bruto sobre la que se deposita. Una capa intermedia 18 está situada entre la primera capa 12 y una segunda pieza en bruto o capa 20 que tiene una superficie 22 principal interna y una superficie 23 principal externa. En una realización, la superficie 23 principal externa se orienta al exterior del vehículo y la superficie 13 principal externa se orienta al interior del vehículo. Un sellante de borde 26 convencional puede aplicarse al perímetro de la luz lateral 10 laminada durante y/o después de la laminación de cualquier manera convencional. Una banda 90 decorativa, p. ej., una banda opaca, translúcida o de color, tal como una banda de cerámica, puede proporcionarse sobre una superficie de al menos una de las capas 12 y 20, por ejemplo, alrededor del perímetro de una de las superficies principales internas o externas.

En la amplia práctica de la invención, la primera capa 12 y la segunda capa 20 pueden ser de cualquier material deseado que tenga cualquier característica deseada, tal como sustratos opacos, translúcidos, transparentes o sustancialmente transparentes. Por "sustancialmente transparente" se entiende que tiene una transmitancia de luz visible del 60 % o superior. Por "translúcido" se entiende que tiene una transmitancia de luz visible de más del 0 % a

menos del 60 %. Por "opaco" se entiende que tiene una transmitancia de luz visible del 0 %. Las capas 12 y 20 pueden ser de los mismos o diferentes materiales. Ejemplos de sustratos adecuados incluyen, pero sin limitación, sustratos de plástico (tales como poliacrilatos, policarbonatos y tereftalato de polietileno (PET)); sustratos de metal; sustratos esmaltados o cerámicos; sustratos de vidrio; o mezclas o combinaciones de los mismos. El vidrio puede ser, por ejemplo, vidrio de cal sodada-sílice no tintado convencional, es decir, "vidrio transparente", o puede ser vidrio tintado o de color de otra manera, vidrio de borosilicato, vidrio de plomo, vidrio templado, no templado, recocido o termoendurecido. El vidrio puede ser de cualquier tipo, tal como vidrio flotado convencional, vidrio plano o una cinta de vidrio flotado, y puede ser de cualquier composición que tenga cualquier propiedad óptica, p. ej., cualquier valor de transmisión visible, transmisión ultravioleta, transmisión infrarroja y/o transmisión de energía solar total. Los tipos de vidrio adecuados para la práctica de la invención se describen, por ejemplo, pero no han de considerarse como limitantes, en las patentes de los EE.UU. n.º 4.746.347; 4.792.536; 5.240.886; 5.385.872; y 5.393.593. Aunque la invención no está limitada por el espesor del sustrato, para su uso en la formación de una luz lateral para automóviles laminada, la primera y la segunda capa 12, 20 pueden tener menos de aproximadamente 3,0 mm de espesor, tal como menos de aproximadamente 2,5 mm de espesor, tal como en el intervalo de espesor de aproximadamente 1,0 mm a aproximadamente 2,1 mm. Tal como se describe más adelante, para los artículos monolíticos, el sustrato puede ser en general más espeso.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "recubrimiento funcional" se refiere a un recubrimiento que modifica una o más propiedades físicas del sustrato sobre el que se deposita, p. ej., propiedades ópticas, térmicas, químicas o mecánicas, y no pretende retirarse por completo del sustrato durante el procesamiento posterior. El recubrimiento funcional 16 puede tener películas de recubrimiento funcionales de la misma o diferente composición o funcionalidad. Tal como se usa en el presente documento, los términos "capa" o "película" se refieren a una región de recubrimiento de una composición de recubrimiento deseada o seleccionada. Un "recubrimiento" o "pila de recubrimiento" está compuesta por una o más "películas" o "capas".

El recubrimiento funcional 16 puede ser un recubrimiento conductor de la electricidad, tal como, por ejemplo, un recubrimiento conductor de la electricidad que se usa para fabricar ventanas calentables como se divulga en la patente de los EE.UU. n.º 5.028.759, o un recubrimiento de múltiples películas que se usa como antena. Asimismo, el recubrimiento funcional 16 puede ser un recubrimiento de control solar. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "recubrimiento de control solar" se refiere a un recubrimiento que está compuesto por capas o películas que afectan a las propiedades solares del artículo recubierto, tales como, pero sin limitación, la cantidad de radiación solar, por ejemplo, radiación visible, infrarroja o ultravioleta incidente sobre y/o que pasa a través del artículo recubierto, la absorción o reflexión infrarroja o ultravioleta, el coeficiente de sombreado, la emisividad, etc. El recubrimiento de control solar puede bloquear, absorber o filtrar las partes seleccionadas del espectro solar, tales como, pero sin limitación, los espectros IR, UV y/o visible. Ejemplos de recubrimientos de control solar que se pueden usar en la práctica de la invención se encuentran, por ejemplo, en la patente de los EE.UU. n.º 4.898.789; 5.821.001; 4.716.086; 4.610.771; 4.902.580; 4.716.086; 4.806.220; 4.898.790; 4.834.857; 4.948.677; 5.059.295; y 5.028.759 y 6.495.251.

El recubrimiento funcional 16 es un recubrimiento de baja emisividad que permite que la energía de longitud de onda visible, p. ej., de 400 nm a 780 nm, se transmita a través del recubrimiento, pero refleje energía infrarroja solar de longitud de onda más larga. Por "baja emisividad" se entiende una emisividad inferior a 0,1, todavía más preferentemente inferior o igual a 0,05. Ejemplos de recubrimientos de baja emisividad se encuentran, por ejemplo, en las patentes de los EE.UU. n.º 4.952.423 y 4.504.109 y la referencia británica GB 2.302.102. El recubrimiento funcional 16 es un recubrimiento de múltiples capas y puede incluir uno o más semiconductores de metales, de no metales, de semimetales, y/o aleaciones, compuestos, materiales compuestos, combinaciones o mezclas de los mismos.

Ejemplos de recubrimientos funcionales adecuados para su uso con la invención están disponibles en el mercado en PPG Industries, Inc. de Pittsburgh, Pensilvania, en las familias de recubrimientos SUNGATE® y SOLARBAN®. Los recubrimientos funcionales de acuerdo con la presente invención incluyen una pluralidad de películas de recubrimiento antirreflectantes, que comprenden materiales dieléctricos o antirreflectantes seleccionados de entre óxidos de metal u óxidos de aleaciones de metal, que son preferentemente transparentes o sustancialmente transparentes a la luz visible. El recubrimiento funcional también incluye una o más películas reflectantes infrarrojas que comprenden un metal noble reflectante, tal como, oro, cobre o plata, o combinaciones o aleaciones de los mismos, y puede comprender adicionalmente una película de imprimación o una película de barrera, tal como titanio, como se conoce en la técnica, ubicadas sobre y/o debajo de la capa reflectante de metal. El recubrimiento funcional puede tener cualquier número deseado de películas reflectantes infrarrojas, tal como 1 o más capas de plata, p. ej., 2 o más capas de plata, p. ej., 3 o más capas de plata.

Aunque no es limitante a la invención, el recubrimiento funcional 16 puede colocarse sobre una de las superficies 14, 22 principales internas del laminado para hacer que el recubrimiento 16 sea menos susceptible al desgaste medioambiental y mecánico que si estuviera sobre una superficie externa del laminado. Sin embargo, el recubrimiento funcional 16 también podría proporcionarse sobre una o ambas superficies 13 o 23 principales externas. Como se muestra en la Fig. 1, una parte del recubrimiento 16, p. ej., aproximadamente un área de 1 mm a 20 mm, tal como de 2 mm a 4 mm de ancho alrededor del perímetro externo de la región recubierta, puede retirarse

o eliminarse de cualquier manera convencional, p. ej., mediante la molienda antes de la laminación o enmascarado durante el recubrimiento para minimizar el daño al recubrimiento 16 en el borde del laminado por acción del clima o del entorno durante el uso. Además, la eliminación podría realizarse para un rendimiento funcional, p. ej., en antenas, parabrisas calentados, o para mejorar la transmisión de ondas de radio, y la parte eliminada puede ser de cualquier tamaño. Para fines estéticos, puede proporcionarse una banda 90 de color, opaca o translúcida sobre cualquier superficie de las capas o los recubrimientos, por ejemplo, sobre una o ambas superficies de una o ambas capas, p. ej., alrededor del perímetro de la superficie 13 principal externa, para ocultar la parte eliminada. La banda 90 puede fabricarse a partir de un material de cerámica y puede dispararse sobre la superficie 13 principal externa de cualquier manera convencional.

El recubrimiento protector 17 de la invención se deposita sobre al menos una parte, preferentemente toda la superficie externa del recubrimiento funcional 16. El recubrimiento protector 17, entre otras cosas, aumenta la emisividad de la pila de recubrimiento (p. ej., el recubrimiento funcional más el recubrimiento protector) para que sea mayor que la emisividad del recubrimiento funcional 16 solo. El recubrimiento protector aumenta la emisividad de la pila de recubrimiento resultante en un factor de dos o más sobre la emisividad del recubrimiento funcional (es decir, si la emisividad del recubrimiento funcional es 0,05, la adición de la capa protectora aumenta la emisividad de la pila de recubrimiento resultante hasta 0,1 o más), tal como en un factor de cinco o más, p. ej., en un factor de diez o más, p. ej., en un factor de veinte o más. En otra realización de la invención, el recubrimiento protector 17 aumenta la emisividad de la pila de recubrimiento resultante para que sea sustancialmente la misma que la emisividad del sustrato sobre el que se deposita el recubrimiento, p. ej., dentro del 0,2 de la emisividad del sustrato. Por ejemplo, si el sustrato es un vidrio que tiene una emisividad de aproximadamente 0,84, el recubrimiento protector 17 proporciona preferentemente una pila de recubrimiento que tiene una emisividad en el intervalo de 0,3 a 0,9, tal como superior a 0,3, p. ej., superior a 0,5, p. ej., superior a 0,6, p. ej., de 0,5 a 0,9. Como se describirá a continuación, el aumento de la emisividad del recubrimiento funcional 16 mediante la deposición del recubrimiento protector 17 mejora las características de calentamiento y enfriamiento de la capa 12 recubierta durante el procesamiento. El recubrimiento protector 17 también protege al recubrimiento funcional 16 del ataque mecánico y químico durante la manipulación, el almacenamiento, el transporte y el procesamiento.

En una realización, el recubrimiento protector 17 preferentemente tiene un índice de refracción que es aproximadamente el mismo que el de la capa 12 al que se lamina. Por ejemplo, si la capa 12 es un vidrio que tiene un índice de refracción de 1,5, el recubrimiento protector 17 tiene preferentemente un índice de refracción de menos de 2, tal como de 1,3 a 1,8, p. ej., de $1,5 \pm 0,2$.

En una realización a modo de ejemplo del artículo laminado, el recubrimiento protector 17 tiene un espesor de 500 Å a 50.000 Å, p. ej., de 500 Å a 10.000 Å. Además, el recubrimiento protector 17 no necesita tener un espesor uniforme a través de la superficie del recubrimiento funcional 17, pero puede tener puntos o áreas altos y bajos.

el recubrimiento protector 17 incluye uno o más materiales de óxidos de metal, a saber, óxido de aluminio o una mezclas del mismo con óxido de silicio. El recubrimiento protector comprende el intervalo del 35 por ciento en peso (% en peso) al 100 % en peso de alúmina y del 65 % en peso al 0 % en peso de sílice, p. ej., del 70 % en peso al 90 % en peso de alúmina y del 10 % en peso al 30 % en peso de sílice, p. ej., del 75 % en peso al 85 % en peso de alúmina y del 15 % en peso al 25 % en peso de sílice, p. ej., el 88 % en peso de alúmina y el 12 % en peso de sílice, p. ej., del 65 % en peso al 75 % en peso de alúmina y del 25 % en peso al 35 % en peso de sílice, p. ej., el 70 % en peso de alúmina y el 30 % en peso de sílice. Otros materiales, tales como aluminio, cromo, hafnio, itrio, níquel, boro, fósforo, titanio, zirconio y sus óxidos, pueden estar presentes para afectar al índice de refracción del recubrimiento protector.

La capa intermedia 18 puede ser cualquier material que se use para adherir las capas juntas, tal como, pero sin limitación, un material plástico, tal como butiral de polivinilo o un material similar y puede tener cualquier espesor deseado, p. ej., en el intervalo de 0,50 mm a aproximadamente 0,80 mm, tal como 0,76 mm.

Un método a modo de ejemplo para la fabricación de una luz lateral 10 laminada que utiliza las características de la invención se tratará a continuación.

Se proporcionan un primer sustrato y un segundo sustrato. El primer y segundo sustratos pueden ser piezas en bruto de vidrio plano que tienen un espesor de aproximadamente 1,0 mm a 6,0 mm, normalmente de aproximadamente 1,0 mm a aproximadamente 3,0 mm, tal como de aproximadamente 1,5 mm a aproximadamente 2,3 mm. Como se ha descrito anteriormente, se aplica un recubrimiento funcional 16 sobre al menos una parte de una superficie principal del primer sustrato de vidrio, por ejemplo, la superficie principal 14. El recubrimiento funcional 16 puede depositarse de cualquier manera convencional, tal como, pero sin limitación, magnetron de pulverización por bombardeo iónico con deposición de vapor (MSVD), deposición pirolítica, tal como deposición química de vapor (CVD), pirólisis por pulverización, CVD a presión atmosférica (APCVD), CVD a baja presión (LPCVD), CVD potenciada por plasma (PEVCD), CVD asistida por plasma (PACVD), o evaporación térmica mediante calentamiento resistivo o por haz de electrones, deposición por arco catódico, deposición por pulverización de plasma, deposición química en húmedo (p. ej., plateado de espejos sol-gel, etc.), o cualquier otra manera deseada. Por ejemplo, el recubrimiento funcional 16 puede depositarse sobre el primer sustrato después de que el primer sustrato se corte

hasta una dimensión deseada. Como alternativa, el recubrimiento funcional 16 puede aplicarse sobre una hoja de vidrio antes de procesarse y/o sobre una cinta de vidrio flotado soportada en un baño de metal fundido, p. ej., estaño, en una cámara de flotado convencional por uno o más recubridores de CVD convencionales colocados en la cámara de flotado. Tras salir de la cámara de flotado, la cinta puede cortarse hasta formar el primer sustrato recubierto.

Como alternativa, el recubrimiento funcional 16 puede depositarse sobre la cinta de vidrio flotado después de que la cinta salga de la cámara de flotado. Por ejemplo, las patentes de los EE.UU. n.º 4.584.206, 4.900.110 y 5.714.199 divulgan los métodos y el aparato para la deposición de una película que contiene metal sobre la superficie inferior de una cinta de vidrio. Dicho aparato conocido puede ubicarse corriente adelante de un baño de estaño fundido en el proceso de vidrio flotado para proporcionar un recubrimiento funcional sobre la parte inferior de la cinta de vidrio, es decir, el lado de la cinta que estaba en contacto con el metal fundido. Además, el recubrimiento funcional 16 puede aplicarse sobre el primer sustrato por MSVD después de que el sustrato se haya cortado hasta una dimensión deseada.

Un recubrimiento protector 17 de la invención se deposita sobre al menos una parte del recubrimiento funcional 16. El recubrimiento protector 17 proporciona varias ventajas de procesamiento en la fabricación del artículo laminado. Por ejemplo, el recubrimiento protector 17 protege al recubrimiento funcional 16 del ataque mecánico y/o químico durante la manipulación, el transporte, el almacenamiento y el procesamiento. Además, tal como se describe más adelante, el recubrimiento protector 17 facilita el calentamiento y el enfriamiento de la pieza en bruto funcionalmente recubierta mediante el aumento de la emisividad de la pila de recubrimiento resultante. Aunque los recubrimientos superiores se han aplicado sobre recubrimientos funcionales en el pasado para ayudar a proteger al recubrimiento funcional del ataque químico y mecánico durante el procesamiento, estos recubrimientos superiores se fabricaron lo más finos posible para no afectar a las propiedades estéticas o de control solar del recubrimiento funcional, tales como la emisividad del recubrimiento. Por el contrario, en la presente invención, el recubrimiento protector 17 se fabrica lo suficientemente espeso como para aumentar la emisividad de la pila de recubrimiento. Además, al hacer coincidir sustancialmente el índice de refracción del recubrimiento protector 17 al del sustrato al que está laminado, el recubrimiento protector 17 tendrá poco o ningún impacto negativo sobre las características estéticas del recubrimiento funcional 16 después de la laminación.

Dado que el recubrimiento funcional 16 es un recubrimiento de baja emisividad que tiene una o más capas de metal reflectante infrarrojas, la adición del recubrimiento protector 17 para aumentar la emisividad de la pila de recubrimiento reduce las características reflectantes infrarrojas térmicas del recubrimiento funcional 16. Sin embargo, la pila de recubrimiento permanece reflectante infrarroja solar.

El recubrimiento protector puede depositarse de cualquier manera convencional, tal como, pero sin limitación, aquellas descritas anteriormente para la aplicación del recubrimiento funcional, p. ej., CVD en baño o fuera de baño, MSVD o sol-gel, solo por nombrar algunas. Por ejemplo, el sustrato con el recubrimiento funcional puede dirigirse a un aparato de recubrimiento de MSVD convencional que tiene uno o más electrodos de metal, p. ej., cátodos, que pueden pulverizarse por bombardeo en una atmósfera que contiene oxígeno para formar un recubrimiento protector de óxido de metal. El aparato de MSVD puede incluir uno o más cátodos de aluminio, silicio o mezclas de aleaciones de aluminio o silicio. Los cátodos pueden ser, por ejemplo, del 35 % en peso al 100 % en peso de aluminio y del 0 % en peso al 65 % en peso de silicio, p. ej., del 50 % en peso al 80 % en peso de aluminio y del 20 % en peso al 50 % en peso de silicio, p. ej., el 70 % en peso de aluminio y el 30 % en peso de silicio. Además, otros materiales o dopantes, tales como aluminio, cromo, hafnio, itrio, níquel, boro, fósforo, titanio o zirconio, también pueden estar presentes para facilitar la pulverización por bombardeo del/de los cátodo/s y/o afectar al índice de refracción o a la durabilidad del recubrimiento resultante. El recubrimiento protector 17 se aplica en una cantidad suficiente o hasta un espesor suficiente como para aumentar la emisividad de la pila de recubrimiento en un factor de 2 o más sobre la del recubrimiento funcional solo. En una realización, el recubrimiento protector puede aplicarse a un espesor de 500 Å a 50.000 Å y/o para aumentar la emisividad de la pila de recubrimiento a más de o igual a aproximadamente 0,3, p. ej., más de o igual a 0,4, p. ej., más de o igual a 0,5.

El recubrimiento funcional 16 y/o el recubrimiento protector 17 pueden aplicarse al sustrato plano o al sustrato después de que el sustrato se haya sometido a flexión y se haya conformado hasta un contorno deseado.

El primer sustrato recubierto y el segundo sustrato no recubierto pueden cortarse para proporcionar una primera pieza en bruto o capa recubierta y una segunda pieza en bruto o capa no recubierta, respectivamente, teniendo cada una la forma deseada y las dimensiones deseadas. Las capas recubiertas y no recubiertas se cosen, se lavan, se someten a flexión y se conforman hasta un contorno deseado para formar la primera y segunda capas 12 y 20, respectivamente, que van a laminarse. Tal como puede apreciar un experto habitual en la técnica, las formas globales de las piezas en bruto y las capas recubiertas y no recubiertas dependen del vehículo particular en el que se incorporarán, puesto que la forma final de una luz lateral difiere entre los diferentes fabricantes de automóviles.

Las piezas en bruto recubiertas y no recubiertas pueden conformarse usando cualquier proceso deseado. Por ejemplo, las piezas en bruto pueden conformarse usando el proceso de "RPR" divulgado en la patente de los EE.UU. n.º 5.286.271 o el proceso de RPR modificado divulgado en la patente de los EE.UU. 6.582.799. La Fig 2

muestra un aparato 30 de RPR adicional adecuado para la práctica de la invención e incluye un horno 32, p. ej., un horno de calor radiante o túnel de recocido, que tiene un transportador de horno 34 compuesto por una pluralidad de rodillos 36 de transportador de horno espaciados. Los calentadores, tales como bobinas de calentador radiante, se colocan por encima y/o por debajo del transportador de horno 34 a lo largo de la longitud del horno 32 y pueden controlarse para formar zonas de calentamiento de diferente temperatura a lo largo de la longitud del horno 32.

Una estación de conformado 50 se ubica adyacente al extremo de descarga del horno 32 e incluye un molde inferior 51 que tiene un anillo flexible 52 verticalmente móvil y un transportador de estación de conformado 54 que tiene una pluralidad de rodillos 56. Un molde de vacío 58 superior que tiene una superficie de conformado 60 retirable o reconfigurable de una forma predeterminada se ubica por encima del molde inferior 51. El molde de vacío 58 es móvil a través de una disposición de lanzadera 61.

Una estación de transferencia 62 que tiene una pluralidad de rodillos de transferencia 64 conformados se ubica adyacente a un extremo de descarga de la estación de conformado 50. Los rodillos de transferencia 64 preferentemente tienen una curvatura de elevación transversal que corresponde sustancialmente a la curvatura transversal de la superficie de conformado 60.

Una estación de enfriamiento o templado 70 se ubica adyacente a un extremo de descarga de la estación de transferencia 62 e incluye una pluralidad de rodillos 72 para desplazar las piezas en bruto a través de la estación 70 para el enfriamiento, templado y/o termoendurecimiento. Los rodillos 72 pueden tener una curvatura de elevación transversal sustancialmente igual a la de los rodillos de transferencia 64.

En el pasado, el calentamiento de las piezas en bruto funcionalmente recubiertas presentó dificultades debido a la reflectancia térmica del recubrimiento funcional 16, lo que causó un calentamiento irregular de los lados recubiertos y no recubiertos de la pieza en bruto. La patente de los EE.UU. 6.582.799 divulga un método para superar este problema mediante la modificación del proceso de calentamiento de RPR para suministrar calor principalmente hacia la superficie no funcionalmente recubierta de la pieza en bruto. En la presente invención, este problema se aborda mediante la deposición del recubrimiento protector 17 que aumenta la emisividad, que permite que se use el mismo o sustancialmente el mismo proceso de calentamiento para las piezas en bruto tanto funcionalmente recubiertas como no funcionalmente recubiertas.

Como se muestra en la Fig. 2, la primera pieza en bruto 80 con la pila de recubrimiento (p. ej., el recubrimiento funcional 16 y el recubrimiento protector 17) y la segunda pieza en bruto 82 no funcionalmente recubierta pueden calentarse, conformarse y enfriarse individualmente antes de la laminación. Por "calentarse individualmente" se entiende que las piezas en bruto no se apilan una encima de la otra durante el calentamiento. En una realización, la primera pieza en bruto 80 se coloca en el transportador de horno 34 con el recubrimiento protector 17 orientado hacia abajo, es decir, en contacto con los rodillos 36 de transportador de horno, durante el proceso de calentamiento. La presencia del recubrimiento protector 17 de emisividad superior reduce el problema de la reflectancia térmica mediante las capas de metal del recubrimiento funcional 16 y promueve un calentamiento más uniforme de los lados recubiertos y no recubiertos de la primera pieza en bruto 80. Esto ayuda a evitar el rebordeado de la primera pieza en bruto 80 común en los procesos de calentamiento anteriores. En una realización a modo de ejemplo, las piezas en bruto se calientan hasta una temperatura de aproximadamente 640 °C a 704 °C durante un período de aproximadamente 10 min a 30 min.

Al final del horno 32, las piezas en bruto de vidrio reblandecidas, ya sean recubiertas 80 o no recubiertas 82, se desplazan desde el horno 32 hasta la estación de conformado 50 y sobre el molde inferior 51. El molde inferior 51 se desplaza hacia arriba, levantando la pieza en bruto de vidrio para presionar la pieza en bruto de vidrio reblandecida por calor contra la superficie de conformado 60 del molde superior 58 para conformar la pieza en bruto de vidrio hasta la forma, p. ej., curvatura de la superficie de conformado 60. La superficie superior de la pieza en bruto de vidrio está en contacto con la superficie de conformado 60 del molde superior 58 y se mantiene en su sitio mediante vacío.

La disposición de lanzadera 61 se acciona para desplazar el molde de vacío superior 58 desde la estación de conformado 50 hasta la estación de transferencia 62, en la que se interrumpe el vacío para liberar la pieza en bruto de vidrio conformada sobre los rodillos 64 de transferencia curvados. Los rodillos de transferencia 64 desplazan la pieza en bruto de vidrio conformada sobre los rodillos 72 y hacia la estación de enfriamiento 70 para el templado o el termoendurecimiento de cualquier manera conveniente. En la estación de enfriamiento 70, el aire se dirige desde arriba y por debajo de las piezas en bruto de vidrio conformadas para templar o termoendurecer las piezas en bruto de vidrio para formar la primera y segunda capas 12 y 20. La presencia del recubrimiento protector 17 de alta emisividad también promueve un enfriamiento más uniforme de la pieza en bruto 80 recubierta en la estación de enfriamiento 70.

Para formar el artículo laminado 10 de la invención, la capa 12 de vidrio recubierta se coloca con la superficie 14 principal interna recubierta orientada a la superficie 22 principal interna sustancialmente complementaria de la capa 20 no recubierta y se separa de la misma mediante la capa intermedia 18. Una parte, p. ej., una banda de aproximadamente 2 mm de ancho del recubrimiento 16 y/o del recubrimiento protector 17 puede retirarse de

alrededor del perímetro de la primera capa 12 antes de la laminación. La banda 90 de cerámica puede proporcionarse sobre una o ambas capas 12 o 20, p. ej., sobre la superficie externa 13 de la primera capa 12, para ocultar la región de borde periférica no recubierta de la luz lateral laminada y/o para proporcionar un conformado adicional a los pasajeros dentro del vehículo. La primera capa 12, la capa intermedia 18 y la segunda capa 20 pueden laminarse en conjunto de cualquier manera conveniente, por ejemplo, pero no han de considerarse como limitantes, tal como se divulga en las patentes de los EE.UU. n.º 3.281.296; 3.769.133; y 5.250.146 para formar la luz lateral 10 laminada. Un sellante de borde 26 puede aplicarse al borde de la luz lateral 10, tal como se muestra en la Fig. 1.

10 Aunque el método anterior para formar la luz lateral 10 laminada utiliza el aparato y un método de RPR, la luz lateral 10 puede formarse con otros métodos, tales como los métodos de flexión por prensado horizontal divulgados, por ejemplo, en la patente de los EE.UU. n.º 4.661.139; 4.197.108; 4.272.274; 4.265.650; 4.508.556; 4.830.650; 3.459.526; 3.476.540; 3.527.589; y 4.579.577.

15 La Fig. 3 ilustra un artículo 100 monolítico, en particular, una transparencia para automóviles monolítica, que incorpora las características de la invención. El artículo 100 incluye una capa 102 que tiene una primera superficie principal 104 y una segunda superficie principal 106. Un recubrimiento funcional 108 se deposita sobre al menos una parte, preferentemente la mayoría, y lo más preferentemente todo el área superficial de la primera superficie principal 104. Un recubrimiento protector 110 de la invención se deposita sobre al menos una parte, preferentemente la mayoría, y lo más preferentemente todo el área superficial del recubrimiento funcional 108. El recubrimiento funcional 108 y el recubrimiento protector 110 pueden depositarse de cualquier método deseado, tal como los descritos anteriormente. El recubrimiento funcional 108 y el recubrimiento protector 110 definen una pila de recubrimiento 112. La pila de recubrimiento 112 puede incluir otras capas o películas de recubrimiento, tales como, pero sin limitación, una capa de supresión de color convencional o una capa de barrera a la difusión de iones de sodio, solo por nombrar algunas.

20 La capa 102 puede ser de cualquier material deseado, tales como aquellos descritos anteriormente para las capas 12, 20. Para su uso como una luz lateral de automóvil monolítica, la capa 102 tiene preferentemente un espesor de menos de o igual a 20 mm, p. ej., de menos de aproximadamente 10 mm, tal como de aproximadamente 2 mm a aproximadamente 8 mm, p. ej., de aproximadamente 2,6 mm a aproximadamente 6 mm.

El recubrimiento funcional 108 es como se ha descrito anteriormente para el recubrimiento funcional 16. En una realización, el recubrimiento funcional 108 es un recubrimiento de control solar que tiene un espesor de aproximadamente 600 Å a aproximadamente 2400 Å.

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

50 El aumento de la emisividad de la pila de recubrimiento 112 mantiene la reflectancia de energía solar del recubrimiento funcional 108 (p. ej., reflectancia de energía electromagnética en el intervalo de 700 nm a 2100 nm), pero disminuye la capacidad de reflectancia de energía térmica del recubrimiento funcional 108 (p. ej., reflectancia de energía electromagnética en el intervalo de 5.000 nm a 25.000 nm). El aumento de la emisividad del recubrimiento funcional 108 mediante la deposición del recubrimiento protector 110 también mejora las características de calentamiento y enfriamiento del sustrato recubierto durante el procesamiento, tal como se ha descrito anteriormente en el análisis del artículo laminado. El recubrimiento protector 110 también protege al recubrimiento funcional 108 del ataque mecánico y químico durante la manipulación, el almacenamiento, el transporte y el procesamiento.

60 El recubrimiento protector 110 puede tener un índice de refracción que es aproximadamente el mismo que el de la capa 102 sobre la que se deposita. Por ejemplo, si la capa 102 es un vidrio que tiene un índice de refracción de 1,5, el recubrimiento protector 110 tiene preferentemente un índice de refracción de menos de 2, tal como de 1,3 a 1,8, p. ej., de $1,5 \pm 0,2$.

65 En una realización monolítica, el recubrimiento protector 110 tiene un espesor de 1 µm o superior para reducir o evitar una variación del color en el aspecto del artículo 100. Preferentemente, el espesor del recubrimiento protector 110 es inferior a 5 µm, y más preferentemente aproximadamente de 1 a aproximadamente 3 µm. En una realización,

el recubrimiento protector 110 es suficientemente espeso para pasar el ensayo convencional ANSI/SAE 26.1-1996 con menos del 2 % de pérdida de brillo por encima de 1000 revoluciones con el fin de ser usado como transparencia para el automóvil. El recubrimiento protector 110 no necesita tener un espesor uniforme a través de la superficie del recubrimiento funcional 108, pero puede tener puntos o áreas altos y bajos.

5 El sustrato con la pila de recubrimiento 112 puede calentarse y/o conformarse de cualquier manera deseada, tal como la descrita anteriormente para el calentamiento de la pieza en bruto recubierta del artículo laminado.

10 El artículo 100 monolítico es particularmente útil como transparencia para automóviles. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "transparencia para automóviles" se refiere a una luz lateral para automóviles, una luz trasera, un techo lunar, un techo solar, y similares. La "transparencia" puede tener una transmisión de luz visible de cualquier cantidad deseada, p. ej., del 0 % al 100 %. Para las áreas de visión, la transmisión de luz visible es preferentemente superior al 70 %. Para las áreas de no visión, la transmisión de luz visible puede ser inferior al 70 %.

15 Si la capa 102 con solo el recubrimiento funcional 108 se usara como transparencia para automóviles, tal como una luz lateral, el recubrimiento funcional 108 de baja emisividad podría reducir el paso de energía solar al automóvil, pero también podría promover un efecto invernadero que atrape la energía térmica dentro del automóvil. El recubrimiento protector 110 de la invención supera este problema mediante la provisión de una pila de recubrimiento 20 112 que tiene un recubrimiento funcional 108 de baja emisividad que tiene una emisividad de menos de 0,1 sobre un lado de la pila de recubrimiento 112 y un recubrimiento protector 110 de alta emisividad (p. ej., emisividad de 0,5 o superior) sobre el otro lado. Las capas de metal reflectantes solares en el recubrimiento funcional 108 reducen el paso de energía solar al interior del automóvil y el recubrimiento protector 110 de alta emisividad reduce el efecto invernadero y permite que se retire la energía térmica del interior del automóvil. Además, la capa 110 (o capa 17) 25 puede ser absorbente de energía solar en una o más de las regiones UV, IR y/o visible del espectro electromagnético.

30 Con respecto a la Fig. 3, el artículo 100 puede colocarse en un automóvil con el recubrimiento protector 110 orientado a un primer lado 114 del automóvil y la capa 102 orientada a un segundo lado 116 del automóvil. Si el primer lado 114 se orienta al exterior del vehículo, la pila de recubrimiento 112 reflejará energía solar debido a las capas reflectantes presentes en el recubrimiento funcional 108. Sin embargo, debido a la alta emisividad, p. ej., superior a 0,5 de la pila de recubrimiento 112, se absorberá al menos parte de la energía térmica. Cuanta más alta es la emisividad de la pila de recubrimiento 112, más energía térmica se absorberá. El recubrimiento protector 110, además de proporcionar un aumento de la emisividad a la pila de recubrimiento 112, también protege el 35 recubrimiento funcional 108 menos duradero del daño mecánico y químico.

40 Como alternativa, si el primer lado 114 se orienta al interior del vehículo, el artículo 100 seguirá proporcionando reflectancia solar debido a las capas de metal en el recubrimiento funcional 108. Sin embargo, la presencia del recubrimiento protector 110 reduce la reflectancia de energía térmica mediante la absorción de la energía térmica para evitar que la energía térmica caliente el interior del coche hasta elevar su temperatura y reduce el efecto invernadero. La energía térmica del interior del vehículo se absorbe mediante el recubrimiento protector 110 y no se refleja de vuelta al interior del vehículo.

45 Aunque resulta particularmente útil en las transparencias para automóviles, la pila de recubrimiento de la invención no debe considerarse como limitada a las aplicaciones para automóviles. Por ejemplo, la pila de recubrimiento puede incorporarse a una unidad de vidrio aislante (VA) convencional, p. ej., puede proporcionarse sobre una superficie, ya sea una superficie interna o externa de una de las hojas de vidrio que forman la unidad de VA. Si se tratara de una superficie interna en el espacio de aire, la pila de recubrimiento no debería ser tan duradera mecánica y/o 50 químicamente como lo sería si estuviera sobre una superficie externa. Además, la pila de recubrimiento podría usarse en una ventana estacionalmente ajustable, tal como se divulga en la patente de los EE.UU. n.º 4.081.934. Si se tratara de una superficie externa de la ventana, el recubrimiento protector debería ser lo suficientemente espeso como para proteger el recubrimiento funcional del daño mecánico y/o químico. La invención también podría usarse como una ventana monolítica.

55 Las ilustraciones de la invención son los siguientes ejemplos que, sin embargo, no deben de considerarse como limitantes de la invención en sus detalles. Todas las partes o porcentajes en los siguientes ejemplos, así como a lo largo de la memoria descriptiva son en peso, a menos que se indique lo contrario.

60 Ejemplos

65 Se prepararon varias muestras de recubrimientos funcionales con diferentes recubrimientos protectores y se sometieron a ensayo para determinar su durabilidad, la turbidez de luz dispersada desarrollada después de la abrasión de Taber y su emisividad. Los recubrimientos funcionales no se optimizaron en cuanto a las propiedades mecánicas u ópticas, pero se utilizaron simplemente para ilustrar las propiedades relativas, p. ej., la durabilidad, emisividad y/o turbidez de un sustrato funcionalmente recubierto que tiene un recubrimiento protector de la invención. Los métodos para preparar dichos recubrimientos funcionales se describen, por ejemplo, pero no han de

considerarse como limitantes, en las patentes de los EE.UU. n.º 4.898.789 y 6.010.602.

Las muestras de ensayo se produjeron mediante el segundo recubrimiento de diferentes recubrimientos funcionales, tal como se describe más adelante (sobre vidrio transparente de cal sodada común), con recubrimientos protectores de óxido de aluminio que incorporan las características de la invención y que tienen un espesor en el intervalo de 300 Å a 1,5 micrómetros. Los recubrimientos funcionales usados en los ensayos tienen una reflectancia infrarroja solar alta y una emisividad baja característica y están compuestos por películas finas multicapa de interferencia logradas mediante la deposición de capas alternativas de estanato de zinc y plata por magnetron de pulverización por bombardeo iónico con deposición de vacío (MSVD). Para las muestras tratadas más adelante, normalmente dos capas de plata y tres capas de estanato de zinc estuvieron presentes en el recubrimiento funcional. Las capas de imprimación de metal de titanio finas también se usan en los recubrimientos funcionales sobre la parte superior de las capas de plata para proteger las capas de plata de la oxidación durante la deposición por MSVD de las capas de estanato de zinc de óxido y para superar el calentamiento para someter a flexión el sustrato de vidrio. Los dos recubrimientos funcionales usados en los siguientes ejemplos difieren principalmente en la capa fina más externa del recubrimiento multicapa, siendo una de Ti metálica y siendo la otra de TiO₂ de óxido. El espesor de las capas externas de Ti o TiO₂ está en el intervalo de 10 Å a 100 Å. Ejemplos alternativos que son igualmente aplicables, pero que no se prepararon, son recubrimientos funcionales sin una capa externa de Ti o TiO₂ o diferentes capas externas de óxido o metálicas. Los recubrimientos funcionales usados para los ejemplos que tienen la capa externa de Ti fina tienen un color reflectante azul después del calentamiento y con la capa externa de TiO₂ tienen un color reflectante verde después del calentamiento. Pueden lograrse otros colores reflectantes resultantes de los recubrimientos funcionales después del calentamiento que pueden protegerse con un recubrimiento protector de la invención mediante el cambio del espesor de las capas individuales de estanato de zinc y plata en el recubrimiento funcional.

Se depositaron recubrimientos protectores de óxido de aluminio finos o espesos para los siguientes ejemplos mediante magnetron dual pulsado de pulverización por bombardeo de Al de tipo bi-polar de frecuencia intermedia en un Airco ILS 1600, modificado especialmente para alimentar a dos de los tres objetivos. La alimentación se proporcionó mediante una fuente de alimentación de CC dual Pinnacle® de energía avanzada (AE) y un accesorio de conmutación Astral®, que convierte la alimentación de CC en una alimentación bipolar y pulsada. Los sustratos de vidrio con el recubrimiento funcional se introdujeron en el recubridor por MSVD ILS 1600 de Airco que tiene una atmósfera de oxígeno/argón reactiva con oxígeno. Se pulverizaron por bombardeo dos cátodos de aluminio durante diferentes tiempos para lograr los recubrimientos de óxido de aluminio de diferente espesor con respecto a los recubrimientos funcionales.

Se prepararon y evaluaron tres muestras para ensayo (Muestras A-C) tal como sigue:

Muestra A: trozos de 10 cm por 10 cm (4 pulgadas por 4 pulgadas) de vidrio flotado transparente de 2 mm (0,08 pulgadas) de espesor disponibles en el mercado en PPG Industries, Inc., de Pittsburgh, Pensilvania.

Muestra B: se usaron como muestra de control trozos de 10 cm por 10 cm (4 pulgadas por 4 pulgadas) de muestras para ensayo de vidrio transparentes de 2 mm (0,08 pulgadas) de espesor que tienen un recubrimiento funcional experimental de baja emisividad de aproximadamente 1.600 Å de espesor con color reflectante verde producido por MSVD (tal como se ha descrito anteriormente) y ningún recubrimiento protector de óxido de aluminio.

Muestra C: trozos de 10 cm por 10 cm (4 pulgadas por 4 pulgadas) de muestras para ensayo de vidrio de 2 mm (0,08 pulgadas) de espesor que tienen un recubrimiento funcional experimental de aproximadamente 1.600 Å de espesor con color reflectante azul producido por MSVD, pero que además tienen un recubrimiento protector de óxido de aluminio (Al₂O₃) de 1,53 µm (0,00006 pulgadas) de espesor de la invención depositado sobre el recubrimiento funcional.

Las Muestras A-C replicadas se sometieron a ensayo después de acuerdo con un ensayo de abrasión de Taber convencional (ANSI/SAE 26.1-1996) y los resultados se muestran en la Fig. 4. Las mediciones de densidad de rayado (DR) después de Taber para un número dado de ciclos se determinaron mediante las mediciones de microscopio de la longitud de rayado total de todos los rayados en un área micrométrica cuadrada usando soporte lógico de análisis de imágenes y digitalización. Las muestras para ensayo (protectoras recubiertas) de la Muestra C mostraron una densidad de rayado menor que las muestras para ensayo (funcionalmente recubiertas) de la Muestra B. Las muestras para ensayo de la Muestra C tenían aproximadamente la misma durabilidad que las muestras para ensayo de vidrio no recubiertas de la Muestra A. Los resultados de Taber se obtuvieron para el recubrimiento protector "depositado", lo que significa que las muestras para ensayo de vidrio recubiertas no se calentaron posteriormente después de la deposición por MSVD del recubrimiento protector. Se espera que los resultados de densidad de rayado mejoren (es decir, que la densidad de rayado para varios ciclos de Taber disminuya) tras el calentamiento del sustrato recubierto debido a un aumento de la densidad de la pila de recubrimiento calentada. Por ejemplo, los sustratos recubiertos podrían calentarse desde una temperatura ambiente hasta una máxima en el intervalo de 640 °C a 704 °C (1181,8 °F a 1300 °F) a y enfriarse durante un período de tiempo de aproximadamente 10 min a aproximadamente 30 min.

La Fig. 5 muestra la turbidez de luz dispersada media frente a los ciclos de Taber (de acuerdo con la ANSI/SAE 26.1-1996) para las Muestras A y C replicadas descritas anteriormente. La Muestra A es un vidrio no recubierto

usado como muestra de control. Los resultados indican que la turbidez que se desarrolla para la Muestra C después de 1.000 ciclos es próxima al 2 %, el mínimo aceptable especificado por la ANSI para la seguridad del acristalamiento de los automóviles. Se espera que una mejora modesta en la durabilidad del recubrimiento protector de como resultado menos del 2 % de turbidez después de 1.000 ciclos de Taber, que excede la especificación de seguridad de la ANSI para el acristalamiento de los automóviles.

La Fig. 6 muestra el efecto de un segundo recubrimiento protector de la invención depositado a diferentes presiones de vacío en el proceso de MSVD sobre dos recubrimientos funcionales diferentes. Las Muestras mostradas en la Fig. 6 son muestras para ensayo de 2 mm (0,08 pulgadas) de espesor de vidrio flotado transparente con los siguientes recubrimientos depositados sobre las mismas:

Muestra D: muestra de control; nominalmente un recubrimiento funcional reflectante azul de 1.600 Å de espesor que no tienen ningún recubrimiento protector.

Muestra E: muestra de control; nominalmente un recubrimiento funcional reflectante verde de 1.600 Å de espesor que no tienen ningún recubrimiento protector.

Muestra F(HP): el recubrimiento funcional de la Muestra D más un recubrimiento protector de óxido de aluminio depositado mediante pulverización por bombardeo, tal como se ha descrito anteriormente a una presión de vacío en el proceso de MSVD de 8 µm (0,003 pulgadas) de oxígeno y argón.

Muestra F(LP): el recubrimiento funcional de la Muestra D más un recubrimiento protector de óxido de aluminio depositado mediante pulverización por bombardeo, tal como se ha descrito anteriormente a una presión de vacío en el proceso de MSVD de 4 µm (0,0015 pulgadas) de oxígeno y argón.

Muestra G(HP): el recubrimiento funcional de la Muestra E más un recubrimiento protector de óxido de aluminio depositado mediante pulverización por bombardeo, tal como se ha descrito anteriormente a una presión de vacío en el proceso de MSVD de 8 µm (0,003 pulgadas) de oxígeno y argón.

Muestra G(LP): el recubrimiento funcional de la Muestra E más un recubrimiento protector de óxido de aluminio depositado mediante pulverización por bombardeo, tal como se ha descrito anteriormente a una presión de vacío en el proceso de MSVD de 4 µm (0,0015 pulgadas) de oxígeno y argón.

Como se muestra en la Fig. 6, a medida que aumenta el espesor del recubrimiento protector, también aumenta la emisividad de la pila de recubrimiento. A un espesor de recubrimiento protector de aproximadamente 1,5 µm (0,00006 pulgadas), la pila de recubrimiento tuvo una emisividad de más de aproximadamente 0,5.

La Fig. 7 muestra los resultados de las mediciones de densidad de rayado después de 10 ciclos de abrasión de Taber para las siguientes Muestras de recubrimientos funcionales reflectantes azules o verdes con recubrimientos protectores de óxido de aluminio de 300 Å, 500Å y 700Å de espesor:

Muestra H: el recubrimiento funcional de la Muestra D más un recubrimiento protector de óxido de aluminio depositado mediante pulverización por bombardeo, tal como se ha descrito anteriormente por MSVD.

Muestra I: el recubrimiento funcional de la Muestra E más un recubrimiento protector de óxido de aluminio depositado mediante pulverización por bombardeo, tal como se ha descrito anteriormente por MSVD.

Tal como se muestra en el lado derecho de la Fig. 8, el calentamiento de la pila de recubrimiento de la invención mejora la durabilidad de la pila de recubrimiento. Los recubrimiento del lado derecho de la Fig. 8 se calentaron mediante su inserción en un horno a 704 °C (1.300 °F) durante 3 min y, a continuación, se retiraron y colocaron en un horno a 204 °C (400 °F) durante 5 min, después de lo cual se retiraron las muestras recubiertas y se dejaron enfriar en condiciones ambientales.

Los expertos en la técnica apreciarán fácilmente que se pueden realizar modificaciones de la invención sin apartarse de los conceptos divulgados en la anterior descripción. Por ejemplo, aunque en la realización preferente del artículo laminado, solo una capa incluye un recubrimiento funcional, debe entenderse que la invención también puede practicarse con ambas capas que tienen un recubrimiento funcional o una capa que tiene un recubrimiento funcional y la otra capa que tiene un recubrimiento no funcional, p. ej., un recubrimiento fotocatalítico. Además, como apreciará un experto habitual en la técnica, los parámetros de operación preferentes descritos anteriormente se pueden ajustar, si es necesario, a diferentes materiales sustratos y espesores. Por consiguiente, las realizaciones particulares descritas en detalle en el presente documento son solamente ilustrativas y no limitan el alcance de la invención, que se ha de proporcionar con toda la amplitud de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un sustrato recubierto, que comprende:

- 5 -proporcionar un sustrato que tiene un recubrimiento funcional con un primer valor de emisividad de menos de 0,1, en donde el recubrimiento funcional incluye una pluralidad de películas de recubrimiento anti-reflectantes que comprenden materiales dieléctricos o anti-reflectantes seleccionados de entre óxidos de metal u óxidos de aleaciones de metal, y una o más películas reflectantes infrarrojas que comprenden un metal noble reflectante; y
- 10 - depositar antes del calentamiento un material de recubrimiento protector, que comprende del 35 % en peso al 100 % en peso de alúmina y del 0 % en peso al 65 % en peso de sílice que tiene un segundo valor de emisividad, sobre al menos una parte del recubrimiento funcional en una cantidad suficiente como para aumentar la emisividad de la pila de recubrimiento en un factor de 2 o superior sobre la emisividad del recubrimiento funcional solo; y
- 15 - calentar el sustrato recubierto.

2. El método de la reivindicación 1, en el que el recubrimiento funcional comprende dos o más capas de plata.

3. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de recubrimiento protector comprende del 75 % en peso al 85 % en peso de alúmina y del 15 % en peso al 25 % en peso de sílice.

20 4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato es un vidrio que tiene un índice de refracción de 1,5 y el material de recubrimiento protector tiene un índice de refracción de menos de 2, preferentemente de 1,3 a 1,8, más preferente de $1,5 \pm 0,2$.

25 5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, por el que el recubrimiento protector aumenta la emisividad de la pila de recubrimiento para que se encuentre en el intervalo de 0,5 a 0,8.

6. Un método para fabricar un artículo laminado, que comprende las etapas de:

- 30 - proporcionar un primer sustrato que tiene una superficie principal;
- aplicar un recubrimiento funcional que tiene un valor de emisividad de menos de 0,1 sobre al menos una parte de la superficie principal del primer sustrato, en donde el recubrimiento funcional incluye una pluralidad de películas de recubrimiento anti-reflectantes que comprenden materiales dieléctricos o anti-reflectantes, seleccionados de entre óxidos de metal u óxidos de aleaciones de metal, y una o más películas reflectantes infrarrojas que comprenden un metal noble reflectante;
- 35 - aplicar un recubrimiento protector que comprende del 35 % en peso al 100 % en peso de alúmina y del 0 % en peso al 65 % en peso de sílice sobre al menos una parte del recubrimiento funcional para formar una pila de recubrimiento que tiene un valor de emisividad que es un factor de 2 o mucho más grande que el valor de emisividad del recubrimiento funcional;
- 40 - proporcionar un segundo sustrato;
- calentar el primer y el segundo sustratos hasta obtener las formas deseadas; y
- laminar el primer y el segundo sustratos junto con una capa intermedia, con el recubrimiento protector del primer sustrato orientado a la capa intermedia.

45 7. El método de la reivindicación 6, en el que el recubrimiento protector comprende del 75 % en peso al 85 % en peso de alúmina y del 15 % en peso al 25 % en peso de sílice.

50 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, en el que el primer sustrato es un vidrio que tiene un índice de refracción de 1,5 y el recubrimiento protector tiene un índice de refracción de menos de 2, preferentemente de 1,3 a 1,8, más preferente de $1,5 \pm 0,2$.

9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el recubrimiento protector aumenta la emisividad de la pila de recubrimiento para que se encuentre en el intervalo de 0,3 a 0,9.

55 10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que el recubrimiento protector aumenta la emisividad de la pila de recubrimiento para que sea mayor o igual a 0,5.

60 11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, que incluye añadir un recubrimiento protector suficiente de manera que la emisividad de la pila de recubrimiento esté dentro del 0,2 de la emisividad del primer sustrato.

12. Un artículo que comprende:

- 65 - un sustrato;
- un recubrimiento funcional depositado sobre al menos una parte del sustrato, en donde el recubrimiento funcional tiene una emisividad de menos de 0,1 e incluye una pluralidad de películas de recubrimiento anti-

- reflectante que comprenden materiales dieléctricos o anti-reflectantes, seleccionados de entre óxidos de metal u óxidos de aleaciones de metal, y una o más películas reflectantes infrarrojas que comprenden un metal noble reflectante; y
- 5 - un recubrimiento protector que comprende del 35 % en peso al 100 % en peso de alúmina y del 0 % en peso al 65 % en peso de sílice depositado sobre el recubrimiento funcional, en donde el recubrimiento funcional y el recubrimiento protector definen una pila de recubrimiento y el recubrimiento protector proporciona a la pila de recubrimiento una emisividad que es un factor de 2 o mucho más alto que la emisividad del recubrimiento funcional solo.
- 10 13. El artículo de la reivindicación 12, en el que el recubrimiento protector comprende del 75 % en peso al 85 % en peso de alúmina y del 15 % en peso al 25 % en peso de sílice.
14. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, en el que la pila de recubrimiento tiene una emisividad de 0,5 o superior.
- 15 15. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que la emisividad de la pila de recubrimiento es de 0,5 a 0,8.
16. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que el recubrimiento protector tiene un espesor de más de 1 μm .
- 20 17. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, en el que el recubrimiento protector tiene un espesor de menos de 5 μm .
- 25 18. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17, en el que el sustrato es un vidrio que tiene un índice de refracción de 1,5 y el recubrimiento protector tiene un índice de refracción en el intervalo de 1,3 a 1,8.
19. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18, en el que el sustrato tiene un espesor de 2 mm a 20 mm.
- 30 20. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 19, en el que el recubrimiento protector es absorbente de energía solar en al menos una de las regiones UV, IR o visible del espectro electromagnético.
21. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 20, en el que el sustrato se selecciona de entre vidrio, plástico y cerámica.
- 35 22. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 21 que es una transparencia para automóvil monolítica.
23. Un artículo laminado, que comprende:
- 40 - una primera capa que es el artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 12-21;
- una segunda capa; y
- una capa intermedia situada entre la primera y la segunda capas, con el recubrimiento protector de la primera capa orientado a la capa intermedia.
- 45 24. El artículo de la reivindicación 23, en el que la primera y la segunda capas se seleccionan de entre material de vidrio, de plástico y cerámico.

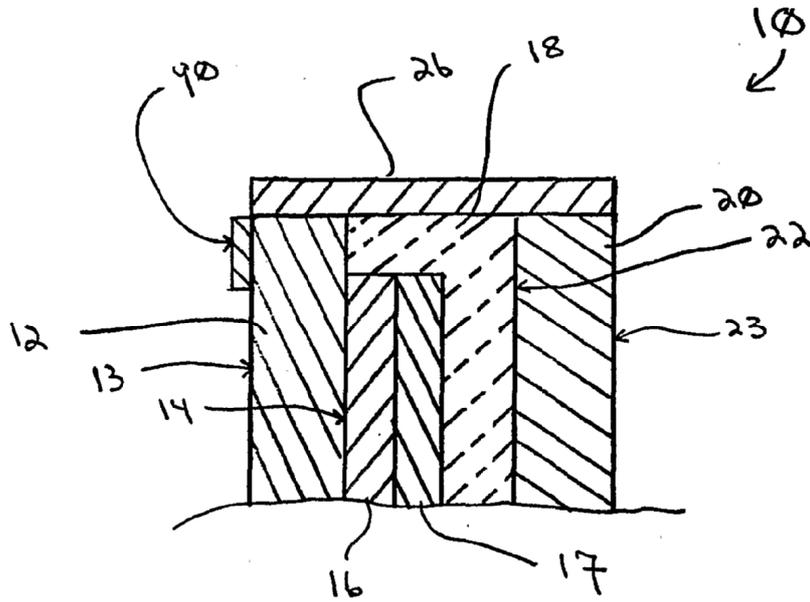


Fig. 1

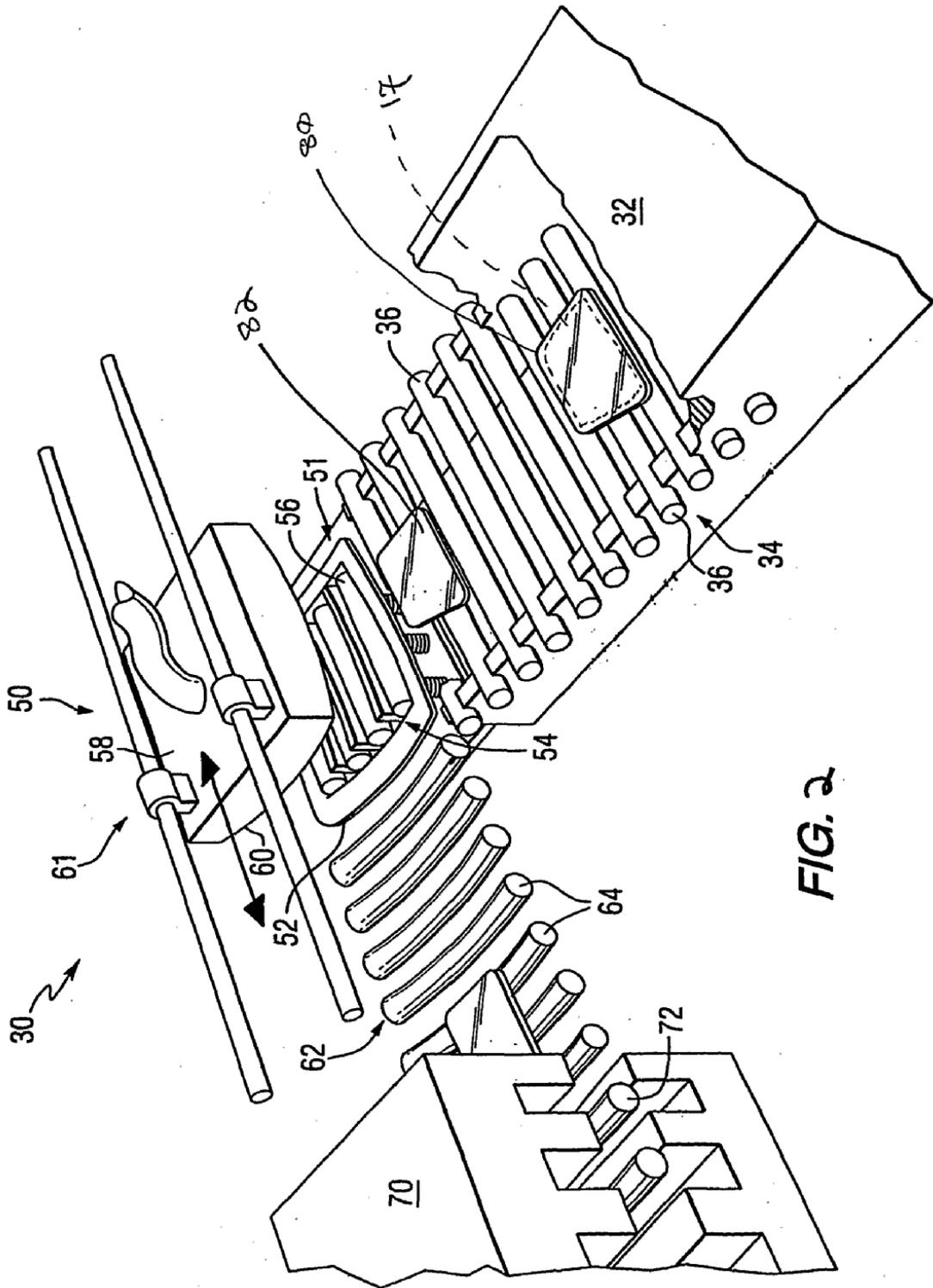


FIG. 2

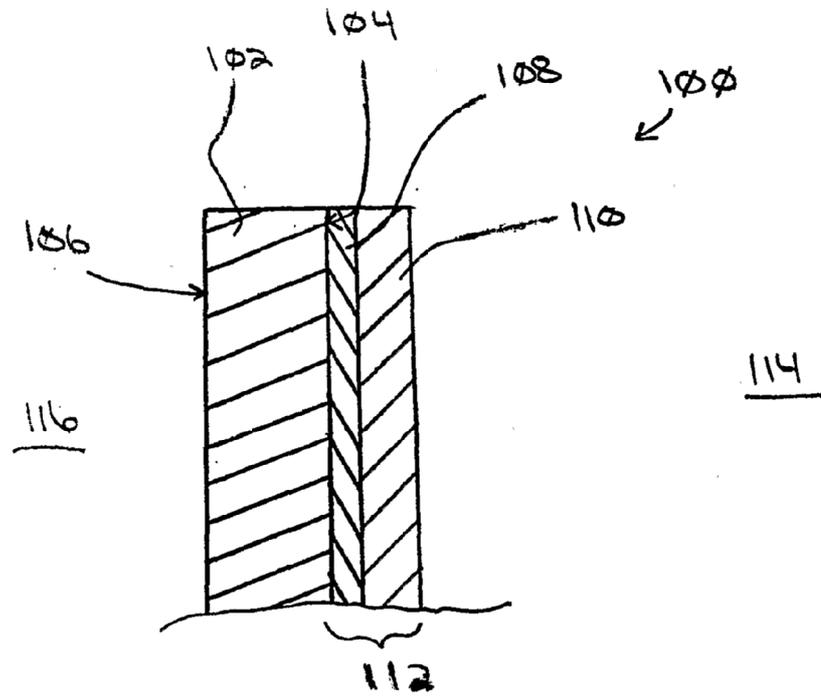


Fig. 3

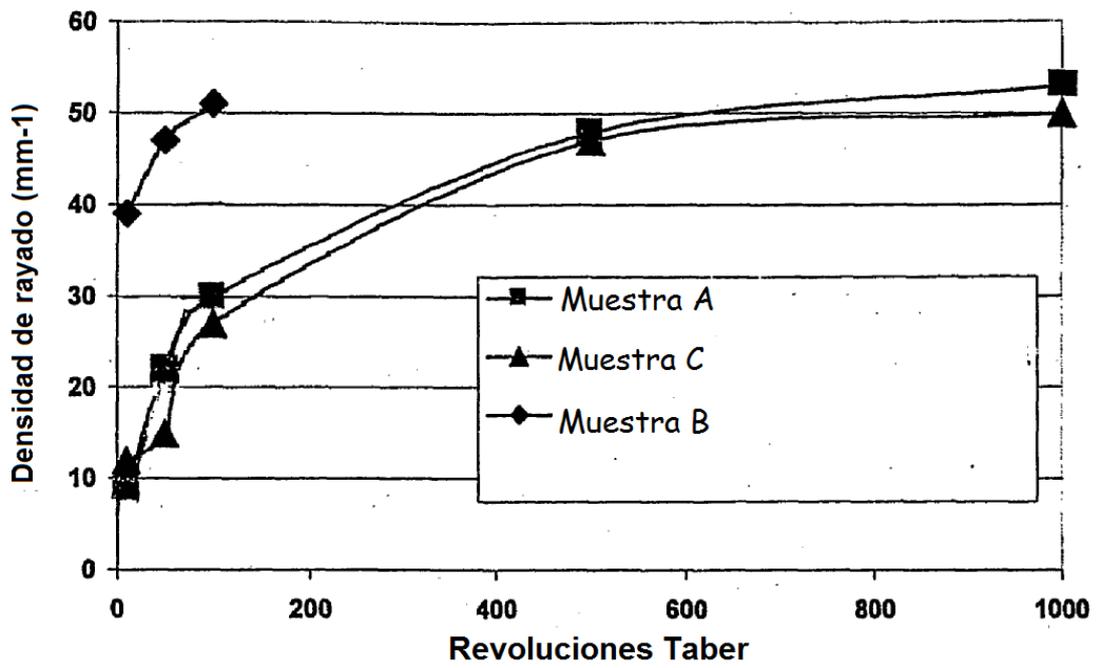


Fig. 4

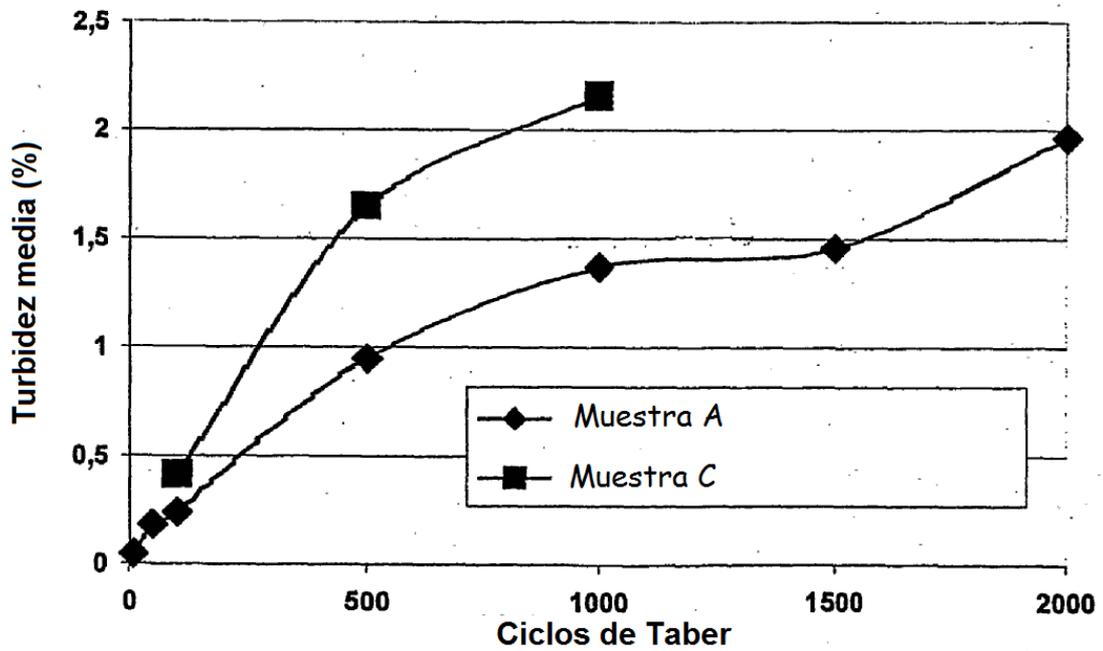


Fig. 5

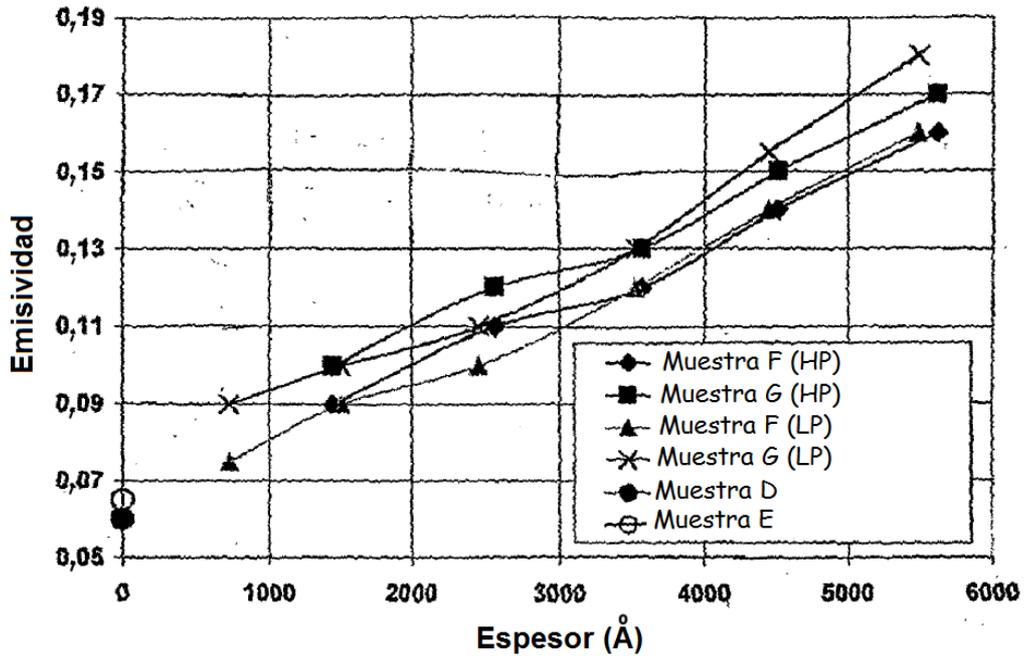


Fig. 6

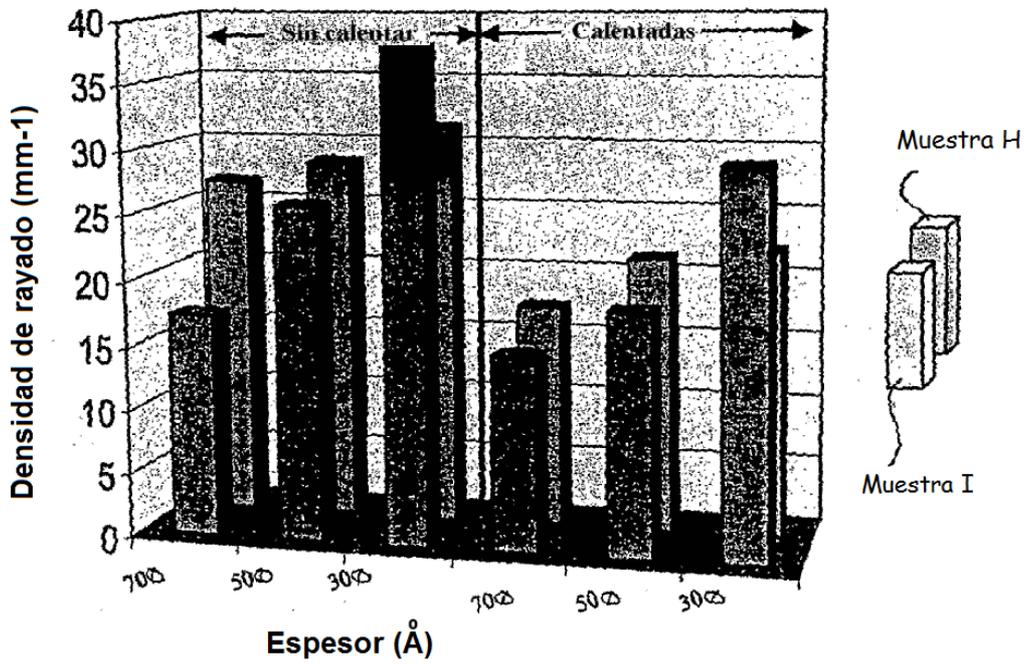


Fig. 7