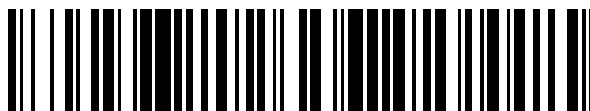


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 525**

51 Int. Cl.:

**B32B 17/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2004 PCT/US2004/020273**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.01.2005 WO05005333**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2004 E 04756018 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018 EP 1644186**

54 Título: **Artículo revestido tratable térmicamente con revestimiento superior de capa doble**

30 Prioridad:

**30.06.2003 US 608560**

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

**20.07.2018**

73 Titular/es:

**GUARDIAN GLASS, LLC (100.0%)  
2300 Harmon Road  
Auburn Hills, MI 48326 , US**

72 Inventor/es:

**WANG, HONG y  
DIETRICH, ANTON**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 676 525 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 revestido tratable térmicamente con revestimiento superior de capa doble

5 **Antecedentes de la invención**

Las ventanas, incluyendo los sustratos de vidrio con revestimientos de control solar proporcionados sobre las mismas, se conocen en la técnica. Tales ventanas se pueden usar en el contexto de ventanas para arquitectura, unidades de ventana de vidrio aislante (IG), ventanas para automóviles, y/o similares.

10 El documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.837.108 del mismo solicitante desvela un artículo revestido tratable térmicamente que tiene un apilamiento de capas de vidrio/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>NiCr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. En este artículo revestido, el revestimiento superior de nitruro de silicio es la única protección de la capa reflectora infrarroja (IR) de NiCr. El revestimiento superior de nitruro de silicio es para la protección de la capa de NiCr del daño mecánico (por ejemplo, rayado) y los ataques químicos.

20 Desafortunadamente, se ha descubierto recientemente que cuando los artículos revestidos tales como estos (es decir, vidrio/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiCr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) se tratan térmicamente (por ejemplo, templado térmico, endurecimiento térmico, o similar), tienden a formarse pequeños agujeros en la capa de revestimiento superior de nitruro de silicio debido a tal tratamiento térmico. Después de que se formen los pequeños agujeros en el revestimiento superior de nitruro de silicio debido al tratamiento térmico, el revestimiento superior de nitruro de silicio, aunque aún es un buen protector mecánico, es menos deseable con respecto a la protección química. En otras palabras, el artículo revestido (especialmente la capa de NiCr) está sometida a la corrosión. De ese modo, los artículos revestidos tratados térmicamente con un revestimiento superior meramente de nitruro de silicio en ocasiones presentan carencias con respecto a la durabilidad química, en el campo y/o durante transporte/almacenamiento cuando se puede producir la exposición a ciertos productos químicos.

25 Otros artículos revestidos conocidos usan un revestimiento superior protector de óxido de estaño. Desafortunadamente, los revestimientos superiores de óxido de estaño son indeseables con respecto a la durabilidad mecánica (por ejemplo, resistencia al rayado).

35 El documento de Patente DE 3027256 desvela un artículo revestido que tiene una estructura de doble capa que trata de TiO<sub>2</sub> y TiN/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Desafortunadamente, estos materiales son demasiado porosos y conducen a una pérdida de durabilidad en aplicaciones comerciales.

40 Otros artículos revestidos más usan un revestimiento superior protector de doble capa de nitruro de silicio y óxido de estaño. Por ejemplo, véase el documento de solicitud principal publicado 2002/0064662 (véase también el correspondiente documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.576.349) que se incorpora en el presente documento por referencia, que discute un revestimiento superior protector que tiene una capa exterior de nitruro de silicio y una capa inferior de óxido de estaño. Desafortunadamente, aunque el nitruro de silicio proporciona una buena protección frente al daño mecánico (por ejemplo, rayado), después de que se formen pequeños agujeros en el nitruro de silicio debido al tratamiento térmico como se ha discutido anteriormente, el revestimiento inferior de óxido de estaño a menudo no proporciona suficiente protección con respecto a los ataques químicos sobre el revestimiento. En otras palabras, la parte de óxido de estaño del revestimiento superior de doble capa de óxido de estaño/nitruro de silicio/aire del documento 2002/0064662 actúa meramente como capa de emparejamiento óptico en lugar de como protector frente al ataque químico. Como resultado, se ha descubierto desafortunadamente que a pesar de la presencia de un revestimiento superior de doble capa de óxido de estaño/nitruro de silicio/aire, tales productos tratados térmicamente pueden sufrir en ocasiones fallos a alta temperatura/alta humedad cuando se someten a ciertos productos químicos.

50 En vista de lo expuesto anteriormente, se puede observar que existe la necesidad en la técnica de un revestimiento superior mejorado para artículos revestidos tratables térmicamente. El particular, existe la necesidad en la técnica de un revestimiento superior que sea químicamente más duradero. La presente invención proporciona una solución de acuerdo con la materia objeto de las reivindicaciones independientes.

55 **Breve resumen de realizaciones a modo de ejemplo**

60 En ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, se proporciona un artículo revestido tratable térmicamente que tiene un revestimiento superior que incluye una capa que comprende nitruro de silicio que reviste una capa que comprende un óxido metálico (MO<sub>x</sub>), donde M se selecciona entre el grupo de Cr y/o Hf, o un oxinitruro metálico (MO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>), donde M se selecciona entre el grupo de Cr, Nb, Hf y/o Ta. Se ha descubierto sorprendentemente que tal revestimiento superior proporciona una protección química considerablemente mejorada en productos tratables térmicamente en comparación con solo un revestimiento superior de nitruro de silicio o un revestimiento superior de óxido de estaño/nitruro de silicio/aire. La capa que incluye nitruro de silicio es la capa más exterior (es decir, la capa ambiental) y proporciona durabilidad mecánica y química primaria. La capa básicamente transparente subyacente de MO<sub>x</sub> o MO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, provista bajo la capa que comprende nitruro de silicio, compensa la

debilidad de durabilidad química relacionada con pequeños agujeros mencionada anteriormente asociada al nitruro de silicio.

5 Se ha descubierto sorprendentemente que la capa inferior de  $MO_x$  o  $MO_xN_y$  hace que se reduzca y/o se elimine la formación de pequeños agujeros en la capa que incluye nitruro de silicio suprayacente durante el tratamiento térmico, y/o cualquiera de tales pequeños agujeros formados en el nitruro de silicio no continúa a través de la capa inferior. Por lo tanto, se puede observar que se puede conseguir durabilidad tanto mecánica como química, incluso en el contexto de un artículo revestido tratable térmicamente.

10 Tales revestimientos superiores de múltiples capas se pueden usar en el contexto de productos tratables térmicamente que utilizan una capa o capas reflectantes de infrarrojo (IR) que incluyen uno de Ni, NiCr, Nb, NbCr, Ag, Au, y/o similares.

15 Ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención proporcionan un artículo revestido tratable térmicamente que incluye un revestimiento de múltiples capas soportado por un sustrato de vidrio, en el que el revestimiento comprende: al menos una capa reflectante de infrarrojo (IR); y un revestimiento superior situado sobre la al menos una capa reflectante de IR para proteger la al menos una capa reflectante de IR, en el que el revestimiento superior comprende una capa exterior que comprende nitruro de silicio y una capa inferior que comprende óxido de cromo, en el que la capa exterior y la capa inferior están en contacto directo entre sí, proporcionándose la capa exterior sobre la capa inferior.

25 Otras realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención proporcionan un artículo revestido tratable térmicamente que incluye un revestimiento de múltiples capas soportado por un sustrato de vidrio, en el que el revestimiento comprende: al menos una capa reflectante de infrarrojo (IR); y un revestimiento superior situado sobre la al menos una capa reflectante de IR para proteger la al menos una capa reflectante de IR, en el que el revestimiento superior comprende una capa exterior que comprende nitruro de silicio y una capa inferior que comprende un óxido metálico (M), donde el metal (M) se selecciona entre el grupo que consiste en Cr, Hf, y las combinaciones de los mismos, y/o un oxinitruro metálico (M), donde el metal (M) se selecciona entre el grupo que consiste en Nb, Hf, Ta, Cr, y las combinaciones de los mismos.

30 En otras realizaciones más a modo de ejemplo de la presente invención, se proporciona un artículo revestido tratable térmicamente que incluye un revestimiento de múltiples capas soportado por un sustrato de vidrio, en el que el revestimiento comprende: al menos una capa reflectante de infrarrojo (IR); y un revestimiento superior situado sobre la al menos una capa reflectante de IR para proteger la al menos una capa reflectante de IR, en el que el revestimiento superior comprende una capa exterior que comprende nitruro de silicio y una capa inferior que comprende un oxinitruro metálico (M), donde el metal (M) es al menos uno de Nb, Hf, Ta, o una combinación de los mismos.

#### 40 Breve descripción de las figuras

La FIGURA 1 es una vista en sección transversal de un artículo revestido de acuerdo con una realización a modo de ejemplo de la presente invención.

45 La FIGURA 2 es una vista en sección transversal de un artículo revestido de acuerdo con un ejemplo que no es parte de la presente invención.

La FIGURA 3 es una vista en sección transversal de un artículo revestido de acuerdo con otra realización más a modo de ejemplo de la presente invención.

#### 50 Descripción detallada de realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención

55 En ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, se proporciona un artículo revestido tratable térmicamente que tiene un revestimiento de múltiples capas (por ejemplo, véanse las capas 23 y 25 de las Figuras 1-3) que incluye una capa que comprende nitruro de silicio que reviste una capa que comprende un óxido metálico ( $MO_x$ ) o un oxinitruro metálico ( $MO_xN_y$ ), donde M es Hf. Este revestimiento de múltiples capas se puede proporcionar sobre cualquier combinación adecuada de capas/revestimientos en diferentes realizaciones de la presente invención, y no se pretende que las capas bajo el revestimiento superior que se muestran en las figuras acompañantes sean limitantes a menos que se reivindique específicamente.

60 Se ha descubierto sorprendentemente que tal revestimiento de múltiples capas (por ejemplo, véanse las capas 23 y 25 de las Figuras 1-3), que incluye una capa que comprende nitruro de silicio que reviste una capa que comprende un óxido metálico ( $MO_x$ ) o un oxinitruro metálico ( $MO_xN_y$ ) (donde M es Hf), proporciona una protección química significativamente mejorada en productos tratables térmicamente en comparación con solo un revestimiento superior de nitruro de silicio o un revestimiento superior de óxido de estaño/nitruro de silicio/aire. La capa que incluye nitruro de silicio es la capa más exterior (es decir, la capa ambiental) y proporciona durabilidad mecánica y química primaria. La capa básicamente transparente subyacente de  $MO_x$  o  $MO_xN_y$ , provista directamente bajo la capa que

comprende nitruro de silicio, compensa la debilidad de la durabilidad química relacionada con pequeños agujeros mencionada anteriormente asociada al nitruro de silicio.

5 En el contexto del óxido metálico, por ejemplo, las capas de  $MO_x$  a modo de ejemplo para la capa inferior del revestimiento superior incluyen  $Hf_2O_3$ , o una combinación de uno o más de estos materiales. Por supuesto, también se pueden usar oxinitruros de estos como se ha mencionado anteriormente.

10 En particular, la capa inferior de  $MO_x$  o  $MO_xN_y$  (donde M es Hf) puede hacer que se reduzca y/o se elimine la formación de pequeños agujeros en el nitruro de silicio suprayacente durante tratamiento térmico. Se cree que la estabilidad térmica y/o química significativa de tal capa o capas inferiores puede reducir y/o prevenir la formación de pequeños agujeros en el nitruro de silicio suprayacente. Además, en el caso de que se puedan producir tales pequeños agujeros, cualquiera de tales pequeños agujeros formados en el nitruro de silicio no continúa a través de la capa inferior debido al material del mismo que se discute en el presente documento. El material de la capa inferior de  $MO_x$  o  $MO_xN_y$  también se elige para compensar la fragilidad del nitruro de silicio suprayacente que en ocasiones puede ser responsable de la formación de microgrietas como resultado de un tratamiento térmico (HT). Por lo tanto, se puede observar que se puede conseguir durabilidad tanto mecánica como química.

20 Las ventajas a modo de ejemplo asociadas a ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención se refieren a durabilidad química y/o mecánica mejorada en el contexto de productos tratables térmicamente. En particular, la resistencia química se puede mejorar significativamente en comparación con los artículos revestidos mencionados anteriormente del documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.837.108, por ejemplo, mejorando de ese modo los rendimientos y reduciendo los fallos de campo. Además, se puede aumentar la vida útil, se puede reducir y/o eliminar la necesidad de envasado especial y/o las precauciones de transporte (por ejemplo, cinta en los bordes), y/o los fallos de campo debidos a una mala manipulación y se puede reducir la exposición química.

25 En el presente documento los artículos revestidos se pueden usar en el contexto de unidades de ventana de vidrio aislante (IG), unidades de ventana para arquitectura, unidades de ventana residenciales (por ejemplo, IG y/o monolíticas), unidades de ventana para vehículos tales como parabrisas, ventanillas traseras, o ventanillas laterales laminados, y/o otras aplicaciones adecuadas. Ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención son aplicables en particular en el contexto de artículos revestidos tratados térmicamente (por ejemplo, templados térmicamente, endurecidos térmicamente, doblados térmicamente, o similares).

30 La Figura 1 es una vista en sección transversal de un artículo revestido de acuerdo con una realización no limitante a modo de ejemplo de la presente invención. El artículo revestido incluye un sustrato 1 (por ejemplo, un sustrato de vidrio transparente, verde, bronce, o azul-verde de aproximadamente 1,0 al 10,0 mm de espesor, más preferentemente de aproximadamente 1,0 mm a 6,5 mm de espesor), y un revestimiento (o sistema de capas) 27 provisto sobre el sustrato 1 directa o indirectamente. El revestimiento superior, que incluye al menos las capas 23 y 25, es parte del revestimiento global 27. El revestimiento (o el sistema de capas) 27 puede incluir: una capa 3 de óxido de titanio opcional (por ejemplo, una primera capa dieléctrica), una capa 5 de nitruro de silicio dieléctrica que puede ser  $Si_3N_4$ , o un tipo rico en Si, una primera capa 7 de contacto inferior que está en contacto y protege la capa 9 reflectante de IR, una primera capa 9 reflectante de infrarrojo (IR) conductora y potencialmente metálica, una primera capa 11 de contacto superior que está en contacto y protege la capa 9 reflectante de IR, una capa dieléctrica 13, otra capa 15 que incluye nitruro de silicio (de tipo estequiométrico o de tipo rico en Si), una segunda capa 17 de contacto inferior que está en contacto y protege la capa 19 reflectante de IR, una segunda capa 21 de contacto superior que está en contacto y protege la capa 19 reflectante de IR superior, y finalmente el revestimiento protector de doble capa que incluye las capas 23 y 25. Las capas 7, 11, 17 y 21 "de contacto" están en contacto cada una con al menos una capa reflectante de IR (por ejemplo, una capa de Ag). Las capas 3-25 mencionadas anteriormente componen el revestimiento 27 de baja E (es decir, baja emisividad) que se proporciona sobre el sustrato 1 de vidrio o plástico.

50 Las capas 9 y 19 reflectantes de infrarrojo (IR) son preferentemente metálicas y/o conductoras, y pueden comprender o consistir básicamente en plata (Ag), oro, NiCr, Ni, Nb, Cr, los nitruros de los mismos, y/o cualquier otro material reflectante de IR adecuado tal como metales o nitruros metálicos. Estas capas reflectantes de IR ayudan a permitir que el revestimiento 27 tenga características de baja E y/o buen control solar. La capa o capas reflectantes de IR pueden estar ligeramente oxidadas en ciertas realizaciones de la presente invención.

60 Las capas 7, 11, 17 y/o 21 de contacto pueden ser de o incluir óxido de níquel (Ni), cromo/óxido de cromo (Cr), o un óxido de aleación de níquel tal como óxido de níquel y cromo ( $NiCrO_x$ ), u otro material o materiales adecuados, en ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención. Por ejemplo, el uso de  $NiCrO_x$  para/en estas capas permite que se mejore la durabilidad. Las capas de  $NiCrO_x$  pueden estar completamente oxidadas en ciertas realizaciones de la presente invención (es decir, ser completamente estequiométricas), o pueden estar oxidadas al menos aproximadamente un 50 % en otras realizaciones de la presente invención. Aunque  $NiCrO_x$  es un material preferente para estas capas de contacto, los expertos en la materia reconocerán que se pueden usar otros materiales en su lugar. Las capas 11 y/o 21 de contacto (por ejemplo, de o que incluyen  $NiCrO_x$ ) pueden presentar o no presentar oxidación gradual en diferentes realizaciones de la presente invención. Oxidación gradual significa que el grado de oxidación en la capa o capas cambia a través del espesor de la capa o capas de un modo tal que, por

ejemplo, una capa de contacto se pueda graduar para que esté menos oxidada en la interfase de contacto con la capa reflectante de IR inmediatamente adyacente que en una parte de la capa o capas de contacto adicional o más/lo más distante de la capa reflectante de IR inmediatamente adyacente. Se exponen descripciones de diversos tipos de capas 7, 11, 17 y/o 21 de contacto de oxidación gradual en el documento de Publicación de Patente Publicada de Estados Unidos n.º 2002/0064662.

La capa o capas 5 y/o 15 dieléctricas que incluyen nitruro de silicio están provistas para mejorar, entre otras cosas, la tratabilidad térmica de los artículos revestidos, por ejemplo, tal como el templado térmico o similar. Se pueden encontrar detalles adicionales en lo que respecta a estas capas que incluyen nitruro de silicio en uno o más de los documentos de solicitud principales. Por ejemplo, el nitruro de silicio de las capas 5 y/o 15 puede ser estequiométrico o no estequiométrico en diferentes realizaciones de la presente invención. El uso de nitruro de silicio rico en Si en la capa o capas 5 y/o 15 puede ser beneficioso en ciertas realizaciones a modo de ejemplo con respecto a la reducción de turbidez indeseable o similar.

La capa dieléctrica 13 actúa como una capa de acoplamiento entre las dos mitades del revestimiento 27, o es de o incluye óxido de estaño en ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención. Sin embargo, se pueden usar otros materiales dieléctricos en su lugar para la capa 13.

El revestimiento superior incluye al menos las capas 23 y 25, y se proporcionan para permitir la resistencia ambiental del revestimiento 27, y también se pueden proporcionar con fines de color. La capa 25 suprayacente o exterior del revestimiento superior es de o incluye nitruro de silicio en ciertas realizaciones de la presente invención, y puede ser estequiométrica o no estequiométrica en diferentes realizaciones de la presente invención. La capa exterior 25 de nitruro de silicio está dopada preferentemente con un material tal como aluminio (Al) y/o acero inoxidable con fines de pulverización iónica como se conoce en la técnica. En tales casos, la capa 25 exterior puede incluir un 15 % o menos de Al y/o acero inoxidable, mas preferentemente aproximadamente un 10 % o menos. La capa inferior 23 del revestimiento superior es de o incluye un óxido metálico ( $MO_x$ ) o un oxinitruro metálico ( $MO_xN_y$ ), donde el metal (M) se selecciona entre el grupo de Cr, Nb, Hf y/o Ta. Las capas 23 y 25 están en contacto directo entre sí. La capa 25 que incluye nitruro de silicio básicamente transparente es la capa más exterior (es decir, la capa ambiental) y proporciona durabilidad mecánica y química primaria. La capa 23 básicamente transparente subyacente de  $MO_x$  o  $MO_xN_y$  compensa la debilidad de la durabilidad química relacionada con pequeños agujeros mencionada anteriormente asociada a la capa 25 de nitruro de silicio.

Se ha descubierto sorprendentemente que la capa inferior 23 de  $MO_x$  o  $MO_xN_y$  del revestimiento superior (donde M se selecciona entre el grupo de Cr, Nb, Hf y/o Ta, o las combinaciones de los mismos) hace que se reduzca y/o se elimine la formación de pequeños agujeros en la capa 25 que incluye nitruro de silicio suprayacente durante un tratamiento térmico, y/o cualquiera de tales pequeños agujeros formado en el nitruro de silicio no continúa a través de la capa inferior 23. Se cree que la estabilidad térmica y/o química significativa de tal capa o capas 23 inferiores que incluyen este material o materiales reducen y/o previenen la formación de pequeños agujeros en la capa 25 que incluye nitruro de silicio suprayacente. El material de la capa inferior de  $MO_x$  o  $MO_xN_y$  también se selecciona para compensar la fragilidad del nitruro de silicio suprayacente que en ocasiones puede ser responsable de formaciones de microgrietas como resultado de un tratamiento térmico (HT). Por lo tanto, se puede observar que se puede conseguir durabilidad tanto mecánica como química.

Los óxidos y los oxinitruros de los metales M (Cr, Nb, Hf y Ta) mencionados anteriormente son densos, químicamente inertes y térmicamente estables. Sin embargo, por lo general no se usan en revestimientos superiores debido a que son blandos y pueden ser ópticamente absorbentes en comparación con el nitruro de silicio. Sin embargo, un revestimiento superior de doble capa que incluye una capa exterior 25 que comprende nitruro de silicio y una capa inferior 23 que comprende  $MO_x$  y/o  $MO_xN_y$  proporciona lo mejor de los dos mundos; es decir, la durabilidad química y mecánica del nitruro de silicio, acoplada a la estabilidad térmica y la naturaleza químicamente inerte de  $MO_x$  o  $MO_xN_y$ . Como se ha explicado anteriormente, se ha descubierto sorprendentemente que las formaciones de pequeños agujeros en el nitruro de silicio también se pueden reducir usando tal capa inferior 23, y/o cualquiera de tales pequeños agujeros formado en el nitruro de silicio no continúa a través de la capa inferior 23, lo que permite que se consiga una excelente durabilidad incluso después de un tratamiento térmico. La protección de la capa o capas reflectantes de IR subyacentes (por ejemplo, Ag) se mejora considerablemente.

También se pueden proporcionar otra u otras capas por debajo o por encima del revestimiento 27 ilustrado. De ese modo, aunque el sistema de capas o el revestimiento 27 esté "sobre" o "soportado por" el sustrato 1 (directa o indirectamente), se pueden proporcionar otra u otras capas entre los mismos. De ese modo, por ejemplo, el revestimiento 27 de la Figura 1 se puede considerar "sobre" o "soportado por" el sustrato 1 incluso si se proporcionaran otra u otras capas entre la capa 3 y el sustrato 1. Además, en ciertas realizaciones, se pueden retirar ciertas capas del revestimiento 27, mientras que se pueden añadir otras entre las diversas capas o las diversas capa o capas se pueden dividir en otra u otras capas añadidas entre las secciones divididas en otras realizaciones de la presente invención sin apartarse del espíritu general de ciertas realizaciones de la presente invención.

El revestimiento superior que incluye las capas 23 y 25 se puede usar para proteger cualquier revestimiento subyacente adecuado; es decir, las capas 3-21 de la Figura 1 se proporcionan únicamente a modo de ejemplo. En

su lugar, se pueden usar otra u otras capas. Por ejemplo, se consideran otras realizaciones que se discuten posteriormente.

Como se muestra en la Figura 1, las capas 23 y 25 están en contacto directo entre sí.

5 La Figura 3 ilustra otra realización a modo de ejemplo de la presente invención. El artículo revestido de la Figura 3 es similar al de la Figura 1, excepto por las capas de contacto inferiores. En particular, en la realización de la Figura 3, las capas 7' y 17' de contacto inferiores pueden comprender óxido de cinc (por ejemplo, ZnO) en ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención. El óxido de cinc puede contener Al (por ejemplo, para formar ZnAlO<sub>x</sub>) u otro u otros elementos en ciertas realizaciones a modo de ejemplo. En ciertas realizaciones alternativas de la presente invención, se puede proporcionar otra capa (por ejemplo, un óxido de NiCr, un óxido de Ni, o similar) entre la capa 7' (o 17') que incluye óxido de cinc y la capa 9 (o 19) reflectante de IR más cercana.

15 Usando la realización de la Figura 3 como ejemplo, aunque se pueden usar diversos espesores en diferentes realizaciones de la presente invención, los espesores y materiales a modo de ejemplo para las respectivas capas sobre el sustrato 1 de vidrio de la realización de la Figura 3 son los que siguen a continuación, desde el sustrato de vidrio hacia fuera:

Tabla 1 (Materiales/espesores a modo de ejemplo: realización de la Figura 3)

Capa	Intervalo preferente (Å)	Más preferente (Å)	Ejemplo (Å)
TiO <sub>x</sub> (3)	20-400 Å	20-60 Å	40 Å
Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub> (5)	50-450 Å	90-200 Å	113 Å
ZnO <sub>x</sub> (7')	10-300 Å	40-150 Å	100 Å
Ag (9)	50-250 Å	80-120 Å	95 Å
NiCrO <sub>x</sub> (11)	10-100 Å	15-35 Å	26 Å
SnO <sub>2</sub> (13)	0-1.000 Å	350-800 Å	483 Å
Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub> (15)	50-450 Å	90-200 Å	113 Å
ZnO <sub>x</sub> (17')	10-300 Å	40-150 Å	100 Å
Ag (19)	50-250 Å	80-220 Å	131 Å
NiCrO <sub>x</sub> (21)	10-100 Å	15-35 Å	26 Å
MO <sub>x</sub> o MO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> (23)	10-500 Å	20-150 Å	50 Å
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (25)	50-750 Å	120-320 Å	200 Å

20 Se puede observar que, en el revestimiento superior, la capa 23 es preferentemente más delgada que la capa 25 que incluye nitruro de silicio. En realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, la capa 25 que incluye nitruro de silicio exterior es al menos dos veces más gruesa que la capa 23 subyacente de MO<sub>x</sub> y/o MO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (mas preferentemente tres veces más gruesa, y en ocasiones al menos cuatro veces más gruesa). Esto se debe a que el nitruro de silicio es el proveedor de la durabilidad química primaria y mecánica, mientras que la capa 23 subyacente se proporciona con fines de estabilidad térmica y/o química para reducir el número de defectos en la capa 25 de nitruro de silicio causados por un tratamiento térmico.

30 En ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, los artículos revestidos de acuerdo con la realización o realizaciones de la Figura 1 y/o 3 (u otras realizaciones de la presente invención) pueden tener las siguientes características de baja E (baja emisividad) que se exponen en la Tabla 2 cuando se miden monolíticamente (antes de cualquier HT opcional). Las resistencias de lámina (R<sub>s</sub>) en el presente documento tienen en cuenta todas las capas reflectantes de IR (por ejemplo, las capas 9, 19 de plata) en el revestimiento, a menos que se indique expresamente lo contrario.

35 Tabla 2: Características de baja E/solar (monolítica; pre-HT: Figuras 1 y 3)

Característica	General	Más preferente	La más preferente
R <sub>s</sub> (ohm/cuad.):	<= 5,0	<= 3,5	<= 3,0
E <sub>n</sub> :	<= 0,07	<= 0,04	<= 0,03

40 En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, los artículos revestidos de acuerdo con la realización o realizaciones de la Figura 1 y/o 3 (u otras realizaciones) pueden tener las siguientes características, medidas monolíticamente, por ejemplo, después de HT:

Tabla 3: Características de baja E/solar (monolítica; post-HT: Figuras 1 y 3)

Característica	General	Más preferente	La más preferente
R <sub>s</sub> (ohm/cuad.):	<= 4,5	<= 3,0	<= 2,5
E <sub>n</sub> :	<= 0,07	<= 0,04	<= 0,03

Además, los artículos revestidos que incluyen los revestimientos 27 de acuerdo con las realizaciones de la Figura 1 y/o 3 (u otras realizaciones) pueden tener las siguientes características ópticas (por ejemplo, cuando el revestimiento o revestimientos se proporcionan sobre un sustrato 1 de vidrio de sílice de cal sodada transparente de 1 a 10 mm de espesor) (con HT o sin HT). En la Tabla 4, todos los parámetros se miden monolíticamente, a menos que se indique lo contrario. En la siguiente Tabla 4, R<sub>g</sub>Y es la reflexión visible desde el lado del vidrio (g) del artículo monolítico, mientras que R<sub>f</sub>Y es la reflexión visible desde el lado del artículo monolítico sobre el que está situado el revestimiento/película (f) (es decir, el revestimiento 27). Se ha de observar que las características de transmisión SHGC, SC, TS y ultravioleta están en el contexto de una unidad IG (no monolítica como el resto de los datos de la Tabla 4), y, por supuesto, los valores de ΔE\* se deben a HT y de ese modo se toman después de HT (por ejemplo, endurecimiento térmico, templado, y/o doblado térmico).

Tabla 4: características ópticas (realizaciones de las Figuras 1 y 3)

Característica	General	Más preferente
T <sub>vis</sub> (o TY) (III. C, 2 grad.):	>= 70 %	>= 75 %
a* <sub>t</sub> (III. C, 2°):	-4,0 a +1,0	-3,0 a 0,0
b* <sub>t</sub> (III. C, 2°):	-1,0 a +4,0	0,0 a 3,0
R <sub>g</sub> Y (III. C, 2 grad.):	1 a 10 %	3 a 7 %
a* <sub>g</sub> (III. C, 2°):	-4,5 a +2,0	-3,0 a 0,0
b* <sub>g</sub> (III. C, 2°):	-5,0 a +4,0	-4,0 a +3,0
R <sub>f</sub> Y (III. C, 2 grad.):	1 al 7 %	1 al 6 %
a* <sub>f</sub> (III. C, 2°):	-8,0 a 5,0	-6,0 a 3,0
b* <sub>f</sub> (III. C, 2°):	-9,0 a 10,0	-7,0 a 8,0
ΔE* <sub>t</sub> (transmisiva):	<= 8,0	<= 5,0, 4,0, 3,0 o 2,5
ΔE* <sub>g</sub> (reflectiva del lado del vidrio):	<= 8,0	<= 5,0, 4,0, 3,0 o 2,5
T <sub>ultravioleta</sub> (IG):	<= 40 %	<= 35 %
SHGC (superficie n.º 2) (IG):	<= 0,45	<= 0,40
SC (n.º 2) (IG):	<= 0,49	<= 0,45
TS% (IG):	<= 40 %	<= 37 %
Turbidez (post-HT):	<= 0,4	<= 0,35

La Figura 2 es una vista en sección transversal de un ejemplo que no es parte de la presente invención. En el ejemplo de la Figura 2, el artículo revestido incluye un revestimiento sobre el sustrato 1 de vidrio, donde el revestimiento incluye una primera capa dieléctrica 30 de o que incluye nitruro de silicio (estequiométrico o no estequiométrico), una capa 32 reflectante de IR de o que incluye Ni, NiCr, NiCrN<sub>x</sub>, o similar, y un revestimiento superior que incluye las capas 23 y 25 que se han discutido anteriormente. De ese modo, se puede observar que los revestimientos de las Figuras 1-3 tienen todos el mismo revestimiento superior protector de las capas 23 y 25. Como se ha descrito anteriormente, en el ejemplo de la Figura 2, el revestimiento superior incluye la capa exterior 25 de o que incluye nitruro de silicio y la capa inferior 23 de o que incluye un óxido metálico (MO<sub>x</sub>) o un oxinitruro metálico (MO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>), donde el metal (M) se selecciona entre el grupo de Cr, Nb, Hf y/o Ta, o las combinaciones de los mismos.

El ejemplo de la Figura 2 difiere ópticamente en numerosos aspectos en comparación con las realizaciones de las Figuras 1 y 3. Por ejemplo, los artículos revestidos de acuerdo con el ejemplo de la Figura 2 pueden tener una transmisión visible de un 6-85 %, más preferentemente de un 8-80 % (antes y/o después de un tratamiento térmico). Además, los artículos revestidos de acuerdo con el ejemplo de la Figura 2 pueden tener una resistencia de lámina (R<sub>s</sub>) de no más de aproximadamente 350 ohm/cuadrado, mas preferentemente no más de aproximadamente 150 ohm/cuadrado, y lo más preferentemente no más de aproximadamente 100 ohm/cuadrado. El ejemplo de la Figura 2 ilustra que los revestimientos de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención se pueden usar sobre diversos revestimientos base diferentes.

En otros aspectos del ejemplo de la Figura 2, la capa 32 reflectante de IR puede ser, en lugar de ello, de o incluir Nb

o NbCr (o los nitruros de los mismos), o cualquier otro material adecuado.

Aún por referencia al ejemplo de la Figura 2, aunque se pueden usar diversos espesores consistentes con una o más de las necesidades que se discuten en el presente documento, ciertos ejemplos no limitantes del ejemplo de la Figura 2 pueden usar los espesores y materiales a modo de ejemplo para las respectivas capas que siguen a continuación:

Tabla 5 (Materiales/espesores a modo de ejemplo; ejemplo de la Figura 2)

Capa	Intervalo de ejemplo (Å)	Preferente (Å)	El mejor (Å)
Nitruro de silicio (capa 30):	0-1.500 Å	20-1.300 Å	75-1.000 Å
NiCr o NiCrN <sub>x</sub> (capa 32):	30-600 Å	50-300 Å	75-300 Å
MO <sub>x</sub> o MO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> (capa 23):	10-500 Å	20-150 Å	50-100 Å
Nitruro de silicio (capa 25):	50-750 Å	100-320 Å	100-300 Å

## 10 Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan únicamente a modo de ejemplo, y no se pretende que sean limitantes. Los siguientes Ejemplos (es decir, el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1) se prepararon a través de pulverización iónica de un modo tal que tuvieran aproximadamente los apilamientos de capas que se exponen a continuación, desde el sustrato de vidrio hacia fuera.

Tabla 6: APILAMIENTOS DE CAPAS PARA LOS EJEMPLOS

Ej. 1:	vidrio/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (100 Å)/NiCrN <sub>x</sub> (100 Å)/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50 Å)/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (200 Å)/aire
Ej. Comp. 1:	vidrio/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (100 Å)/NiCrN <sub>x</sub> (100 Å)/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (250 Å)/aire

Se puede observar que la diferencia principal entre el Ejemplo 1 de acuerdo con una realización a modo de ejemplo de la presente invención, y el Ejemplo Comparativo 1 es que el ejemplo comparativo no incluyó la capa 23 de revestimiento superior; mientras que el Ejemplo 1 incluyó las dos capas 23 y 25 del revestimiento superior.

A continuación, cada uno del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 se trató térmicamente a una temperatura o temperaturas suficientes para el templado térmico, y a continuación se sometió a un grabado de diez minutos a temperatura ambiente usando un agente de grabado basado en sulfato cérico (agente de grabado de NiCr TFC disponible en Transene). Esta combinación de tratamiento térmico y grabado hizo que se formaran numerosos defectos visibles en el Ejemplo Comparativo. Sin embargo, esta misma combinación de tratamiento térmico y grabado dio como resultado que se formaran defectos mucho menores en el Ejemplo 1 ilustrando de ese modo la durabilidad química/térmica significativamente mejorada del Ejemplo 1 en comparación con revestimientos superiores tales como los del Ejemplo Comparativo 1.

Ciertos términos se usan principalmente en la técnica del revestimiento de vidrio, en particular cuando se definen las propiedades y las características de control solar del vidrio revestido. Tales términos se usan en el presente documento con su significado bien conocido. Por ejemplo, como se usa en el presente documento:

Las expresiones "tratamiento térmico" y "tratar térmicamente", como se usan en el presente documento, significan calentar el artículo a una temperatura suficiente para conseguir templado térmico, doblado, y/o endurecimiento térmico del artículo revestido que incluye vidrio. Esta definición incluye, por ejemplo, calentar un artículo revestido en un horno o una estufa a una temperatura o temperaturas de al menos aproximadamente 580 a 600 grados C durante un periodo suficiente para permitir el templado, doblado, y/o endurecimiento térmico. En algunos casos, el HT puede ser durante al menos aproximadamente 4 o 5 minutos, o más.

Aunque la invención se ha descrito junto con lo que se considera en la actualidad que es la realización más práctica y preferente, se ha de entender que la invención no se limita a la realización desvelada sino que, por el contrario, pretende cubrir diversas modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas dentro del ámbito de las reivindicaciones anexas.



**REIVINDICACIONES**

1. Artículo revestido tratable térmicamente que incluye un revestimiento de múltiples capas soportado por un sustrato de vidrio, en el que el revestimiento comprende:

5 al menos una capa reflectante de infrarrojo (IR) soportada por al menos el sustrato de vidrio;  
 un revestimiento superior situado sobre al menos la al menos una capa reflectante de IR para proteger en al  
 menos una capa reflectante de IR, en donde el revestimiento superior comprende una capa exterior que  
 comprende nitruro de silicio y una capa inferior que comprende óxido de cromo, en donde la capa exterior y la  
 10 capa inferior del revestimiento superior están en contacto directo entre sí, proporcionándose la capa exterior  
 sobre la capa inferior;  
 una capa de contacto que comprende un óxido de níquel y/o cromo situada directamente entre y en contacto con  
 tanto una de las capas reflectantes de IR como la capa inferior que comprende óxido de cromo;  
 y en donde el revestimiento comprende una primera y una segunda capas reflectantes de IR que comprenden  
 15 cada una Ag, en donde la primera y la segunda capas reflectantes de IR están ambas situadas bajo el  
 revestimiento superior, en donde el artículo revestido tiene una transmisión del espectro visible de al menos un  
 70 %, y en donde la capa exterior del revestimiento superior que comprende nitruro de silicio incluye además  
 aluminio.

20 2. El artículo revestido de la reivindicación 1, en donde el artículo revestido está tratado térmicamente.

3. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que, en el revestimiento superior, la capa exterior es al menos dos veces más gruesa que la capa inferior.

25 4. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que, en el revestimiento superior, la capa exterior es al menos tres veces más gruesa que la capa inferior.

5. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que el revestimiento superior consiste en la capa exterior y la  
 30 capa inferior.

6. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que la capa reflectante de IR comprende además al menos uno de NiCr, Ni, Nb, Cr, NbCr y Au, y/o nitruros de los mismos.

35 7. Artículo revestido tratable térmicamente que incluye un revestimiento de múltiples capas soportado por un sustrato de vidrio, en el que el revestimiento comprende:

al menos una capa reflectante de infrarrojo (IR) que incluye Ag soportada por al menos el sustrato de vidrio;  
 un revestimiento superior situado sobre al menos la al menos una capa reflectante de IR para proteger al menos  
 la al menos una capa reflectante de IR, en donde el revestimiento superior comprende una capa exterior que  
 40 comprende nitruro de silicio y una capa inferior que comprende óxido de cromo, en donde la capa exterior y la  
 capa inferior del revestimiento superior están en contacto directo entre sí, proporcionándose la capa exterior  
 sobre la capa inferior;  
 una capa de contacto que comprende un óxido de níquel y/o de cromo situada directamente entre y en contacto  
 con tanto la capa reflectante de IR como la capa inferior que comprende óxido de cromo, y en donde la capa  
 45 reflectante de IR está emparedada entre y en contacto con cada una de dicha capa de contacto y una capa que  
 comprende óxido de cinc.

8. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que la al menos una capa reflectante de IR comprende además NiCr, y en donde la al menos una capa reflectante de IR que comprende NiCr está situada entre la capa inferior del revestimiento superior y otra capa que comprende nitruro de silicio.  
 50

9. Artículo revestido tratable térmicamente que incluye un revestimiento de múltiples capas soportado por un sustrato de vidrio, en donde el revestimiento comprende:

55 al menos una capa reflectante de infrarrojo (IR): y  
 un revestimiento superior situado sobre al menos la al menos una capa reflectante de IR para proteger al menos  
 la al menos una capa reflectante de IR, en donde el revestimiento superior comprende una capa exterior que  
 comprende nitruro de silicio y una capa inferior que comprende un óxido metálico (M) y/o un oxinitruro metálico  
 (M), donde el metal (M) es Hf, en donde la capa exterior y la capa inferior del revestimiento superior están en  
 60 contacto directo entre sí, proporcionándose la capa exterior sobre la capa inferior, en donde el revestimiento  
 comprende una primera y una segunda capas reflectantes de IR que comprenden Ag cada una, en donde la  
 primera y la segunda capas reflectantes de IR están ambas situadas bajo el revestimiento superior, en donde el  
 revestimiento comprende además una capa de contacto que comprende un óxido de níquel y/o de cromo situada  
 directamente entre y en contacto con tanto una de las capas reflectantes de IR como la capa inferior, y en donde  
 65 el artículo revestido tiene una transmisión del espectro visible de al menos un 70 %, y en donde la capa exterior  
 del revestimiento superior que comprende nitruro de silicio incluye además aluminio.

10. El artículo revestido de la reivindicación 9, en donde el artículo revestido está tratado térmicamente.
- 5 11. El artículo revestido de la reivindicación 9, en el que, en el revestimiento superior, la capa exterior es al menos dos veces más gruesa que la capa inferior.
12. El artículo revestido de la reivindicación 9, en el que, en el revestimiento superior, la capa exterior es al menos tres veces más gruesa que la capa inferior.
- 10 13. El artículo revestido de la reivindicación 9, en el que el revestimiento superior consiste en la capa exterior y la capa inferior.
14. El artículo revestido de la reivindicación 9, en el que la capa reflectante de IR comprende además al menos uno de NiCr, Ni, Cr, Nb, NbCr y Au, y/o nitruros de los mismos.
- 15 15. El artículo revestido de la reivindicación 9, en el que la capa reflectante de IR está emparedada entre y en contacto con cada una de una capa que comprende un óxido de níquel y/o de cromo y una capa que comprende óxido de cinc.
- 20 16. El artículo revestido de la reivindicación 9, en el que la capa reflectante de IR comprende además NiCr, Nb, y/o NbCr, y en el que la capa reflectante de IR está situada entre la capa inferior del revestimiento superior y otra capa que comprende nitrato de silicio.
- 25 17. Artículo revestido tratable térmicamente que incluye un revestimiento de múltiples capas soportado por un sustrato de vidrio, en donde el revestimiento comprende:
- al menos una capa reflectante de infrarrojo (IR) soportada por al menos el sustrato de vidrio;
- un revestimiento superior situado sobre al menos la al menos una capa reflectante de IR para proteger al menos la al menos una capa reflectante de IR, en donde el revestimiento superior comprende una capa exterior que
- 30 comprende nitrato de silicio y una capa inferior que comprende un oxinitruro metálico (M), en donde la capa inferior comprende al menos uno de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Hf<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y/o una combinación de uno o más de estos materiales, y en donde la capa inferior está al menos parcialmente nitrada con el fin de formar el oxinitruro, en donde la capa exterior y la capa inferior del revestimiento superior están en contacto directo entre sí, proporcionándose la capa exterior sobre la capa inferior;
- 35 una capa de contacto que comprende un óxido de níquel y/o de cromo situada directamente entre y en contacto con tanto la al menos una capa reflectante de IR como la capa inferior;
- en donde la capa reflectante de IR comprende al menos Ag, y/o nitruros de la misma y en donde el artículo revestido tiene una transmisión del espectro visible de al menos un 70 %, y en donde la capa exterior del revestimiento superior que comprende nitrato de silicio incluye además aluminio.
- 40 18. El artículo revestido de la reivindicación 17, en donde el artículo revestido está tratado térmicamente.
19. El artículo revestido de la reivindicación 17, en el que, en el revestimiento superior, la capa exterior es al menos dos veces más gruesa que la capa inferior.
- 45 20. El artículo revestido de la reivindicación 17, en el que, en el revestimiento superior, la capa exterior es al menos tres veces más gruesa que la capa inferior.
21. El artículo revestido de la reivindicación 17, en el que el revestimiento superior consiste en la capa exterior y la
- 50 capa inferior.

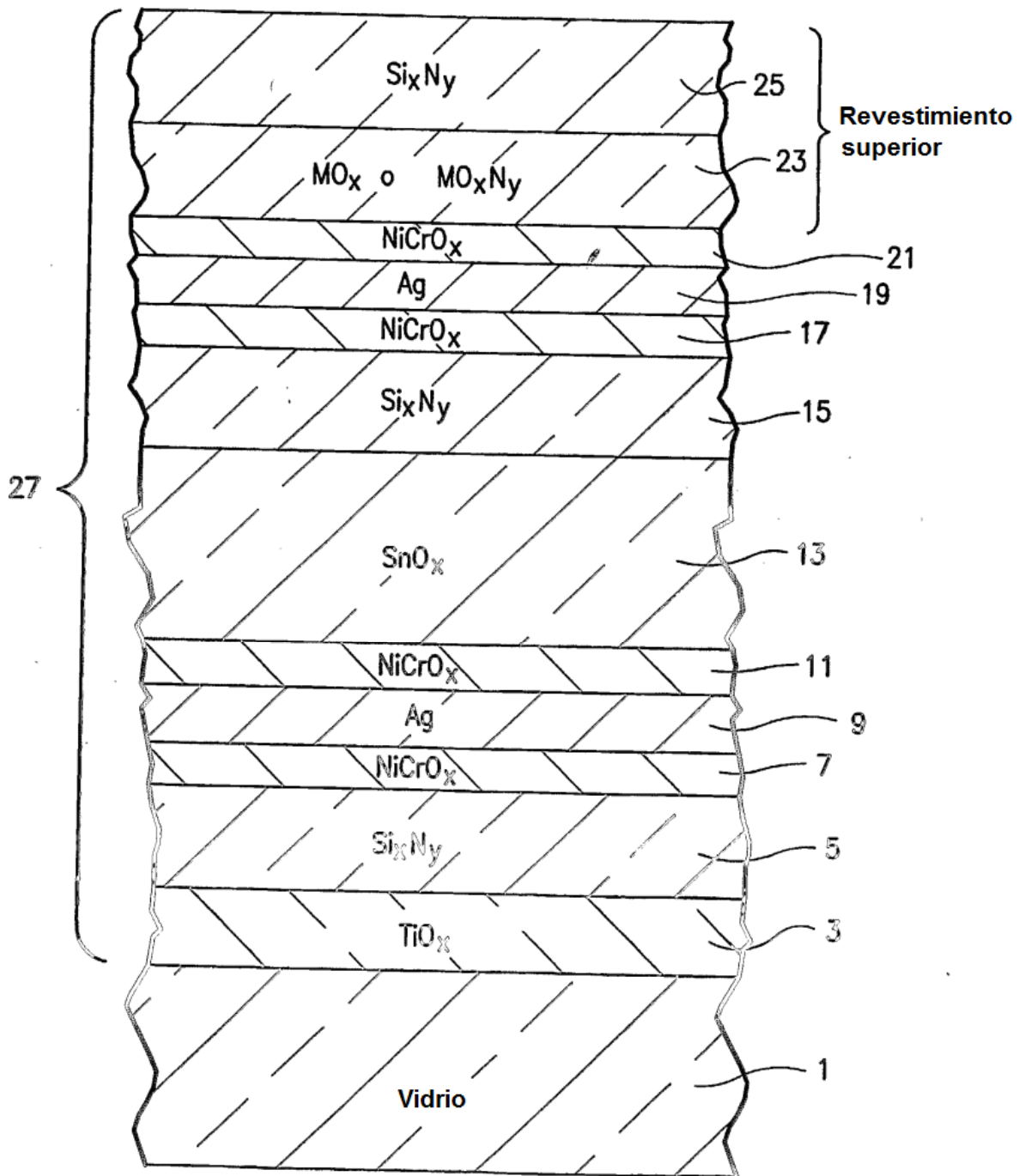


Fig. 1

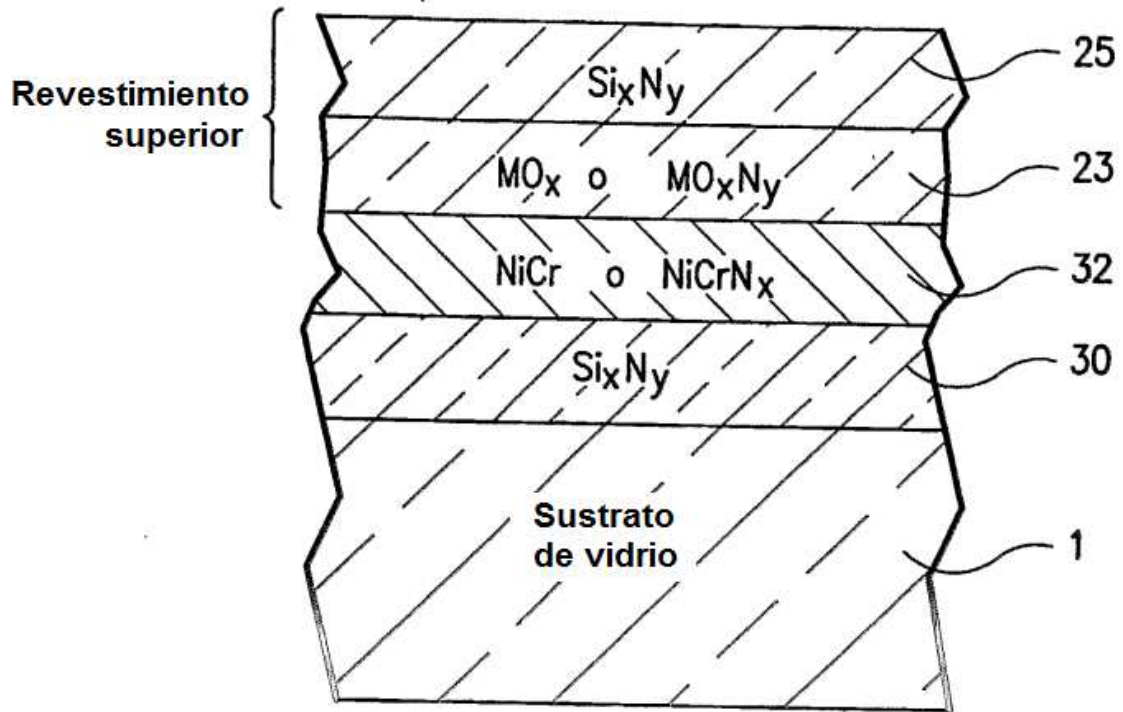


Fig. 2

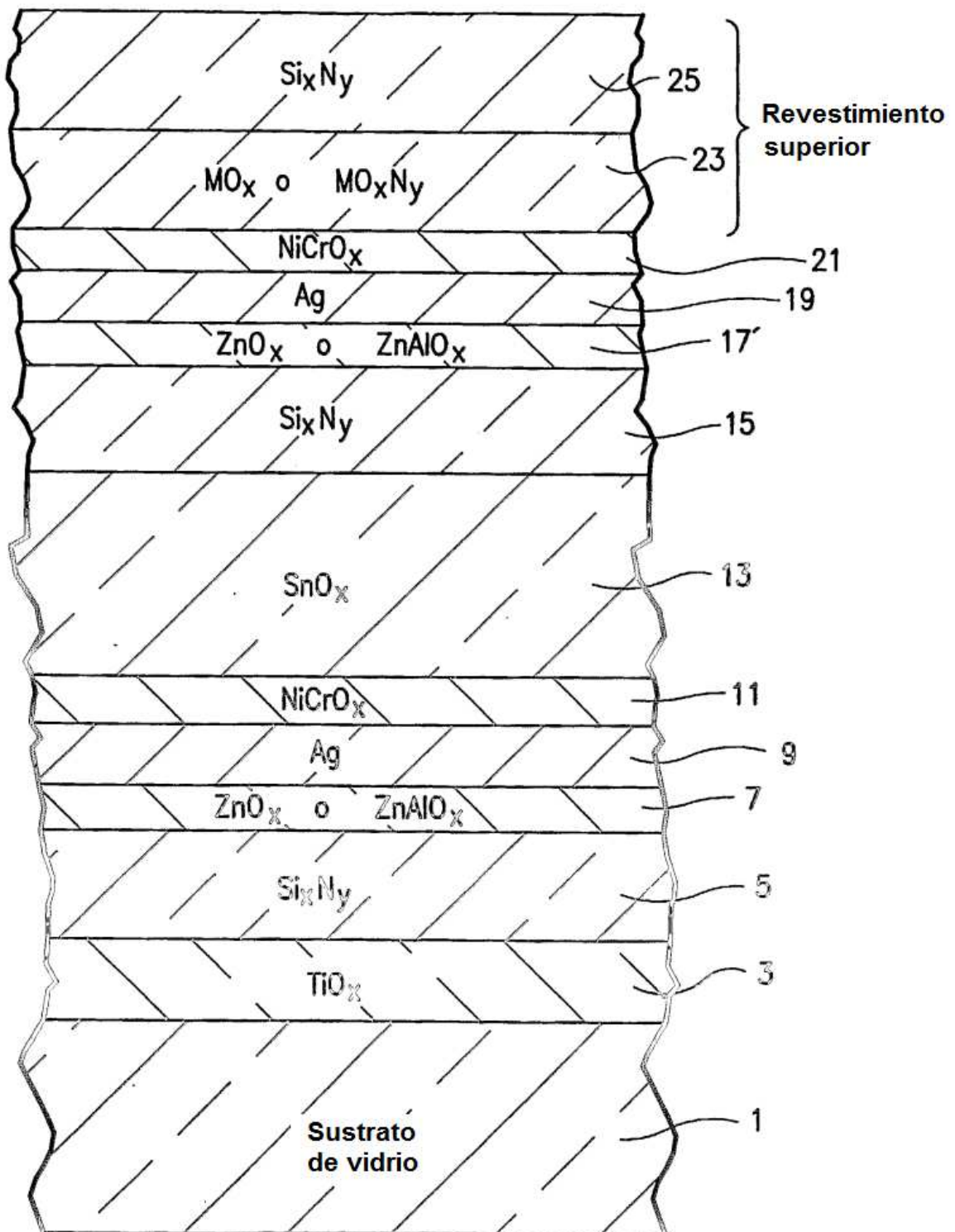


Fig. 3