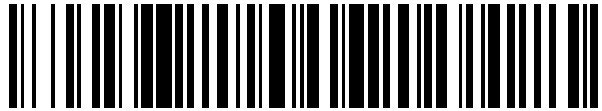


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 462**

51 Int. Cl.:

C03C 17/36

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2004 PCT/US2004/008695**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.10.2004 WO04087598**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2004 E 04758178 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 1606225**

54 Título: **Artículo revestido, tratable térmicamente y con una o varias capas de contacto que incluyen óxido de cinc**

30 Prioridad:

27.03.2003 US 400080

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

09.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NEUMAN, GEORGE;
LINGLE, PHILIP, J.;
LAIRD, RONALD, E.;
SEDER, THOMAS, A. y
STACHOWIAK, GRZEGORZ**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 685 462 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 y con una o varias capas de contacto que incluyen óxido de cinc

5 **Antecedentes de la invención**

Se conocen en la técnica ventanas que incluyen sustratos de vidrio con revestimientos de control solar proporcionados sobre las mismas. Tales ventanas se pueden usar en el contexto de ventanas arquitectónicas, unidades de ventana de vidrio aislante (IG), ventanas de automóviles, y/o similares.

10 El documento de Publicación Solicitud de Patente de Estados Unidos del mismo solicitante n.º 2002/0192474 desvela un revestimiento de baja E tratable térmicamente (HT) que incluye una pareja de capas de plata y numerosas capas dieléctricas. Aunque este revestimiento es ciertamente un buen revestimiento global utilizable en aplicaciones tales como parabrisas y ventanas arquitectónicas, es problemático en ciertos aspectos.

15 Por ejemplo, el Ejemplo 1 del documento de Patente n.º 2002/0192474 tiene una transmisión visible (T_Y o T_{vis}), medida monolíticamente, de aproximadamente un 69,2 % antes de tratamiento térmico (HT) y de aproximadamente un 79,51 después de HT. Además, el Ejemplo 1 del documento de Patente n.º 2002/0192474 tiene una resistencia de lámina (R_s) de 4,30 antes de HT y de 2,90 después de HT (teniendo en cuenta las dos capas de plata reflectantes de IR). De ese modo, el Ejemplo 1 del documento de Patente n.º 2002/0192474 se caracteriza por una proporción de la transmisión visible con respecto a la resistencia de lámina (es decir, proporción T_{vis}/R_s) de 16,1 antes de HT, y de 27,4 después de HT. De forma convencional, esta es una proporción bastante alta (buena) de transmisión visible con respecto a resistencia de lámina en comparación con muchos otros artículos revestidos convencionales.

25 Se sabe que si se quiere mejorar el rendimiento solar de los revestimientos (por ejemplo, reflexión infrarroja), el espesor de la capa o capas de plata se puede aumentar con el fin de disminuir la resistencia de lámina del revestimiento. De ese modo, si se quiere mejorar el rendimiento solar de los revestimientos por aumento de su capacidad para reflejar rayos infrarrojos (IR) o similar, por lo general se debería aumentar el espesor de la capa o capas de plata que bloquean (o reflejan) el IR. Desafortunadamente, el aumento del espesor de la capa o capas de plata hace que disminuya la transmisión visible (T_Y o T_{vis}). Por lo tanto, en el pasado se ha observado que cuando se buscaba mejorar el rendimiento solar de un revestimiento de tal forma, era a costa de la transmisión visible. En otras palabras, cuando se mejoraba el rendimiento solar, se sacrificaba y disminuía la transmisión visible. Visto de otro modo, ha sido difícil aumentar la proporción de la transmisión visible con respecto a la resistencia de lámina (es decir T_{vis}/R_s), especialmente si se tienen que proporcionar capacidad de tratamiento térmico y/o durabilidad. Esto se debe a que numerosos revestimientos que bloquean (reflejan y/o absorben) gran cantidad de radiación IR tienen una transmisión visible bastante baja.

40 Una forma excelente de caracterizar la capacidad de un artículo revestido tanto para que permita una elevada transmisión visible como para que consiga un buen rendimiento solar (por ejemplo, reflexión y/o absorción de IR) es la proporción T_{vis}/R_s del revestimiento. Cuanto mayor es la proporción T_{vis}/R_s , mejor es la combinación de la capacidad del revestimiento tanto para proporcionar una alta transmisión visible como para proporcionar un buen rendimiento solar.

45 Como se ha explicado anteriormente, el Ejemplo 1 del documento de Patente n.º 2002/0192474 se caracteriza por una proporción de la transmisión visible con respecto a la resistencia de lámina (es decir, T_{vis}/R_s) de 16,1 antes de HT, y de 27,4 después de HT, medida monolíticamente.

50 A modo de ejemplo adicional, en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.821.001 de Arbab, el Ejemplo 1 de plata individual tiene una proporción T_{vis}/R_s de 10,7 antes de HT, y de 19,5 después de HT. El Ejemplo 2 de plata doble del documento de Patente '001 tiene una proporción T_{vis}/R_s de 14,4 antes de HT, y de 22,1 después de HT.

55 A modo de ejemplo adicional, la versión no tratable térmicamente del Ejemplo 1 del documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.432.545 de Schicht se refiere a un apilamiento de capas de plata individual (no un apilamiento de plata doble) que tiene una proporción T_{vis}/R_s de 19,8 sin ningún HT. La versión tratable térmicamente del Ejemplo 1 del documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.432.545 (que tiene una T_{vis} pre-HT de un 70 %) también se refiere a un apilamiento de capas de plata individual, pero tiene una proporción T_{vis}/R_s de 16,7 antes de HT, y 28,8 después de HT. El documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.060.178 describe un artículo revestido que comprende múltiples capas. Las capas comprenden Si_3N_4 , ZnO, Ag.

60 A partir de lo expuesto anteriormente se puede observar que los revestimientos tratables térmicamente convencionales comercialmente aceptables no pueden conseguir proporciones T_{vis}/R_s muy elevadas, mediante lo cual se ilustra que se puede mejorar su característica combinada de transmisión visible con respecto a resistencia de lámina (rendimiento solar).

65 En el pasado, ha sido teóricamente posible aumentar la proporción T_{vis}/R_s , pero no de una forma comercialmente aceptable. Por ejemplo, el documento de Patente de Estados Unidos 4.786.783 afirma que un artículo revestido en

el mismo tiene una proporción T_{vis}/R_s bastante elevada (se sospecha una transmisión visible de un 76,4 % que se informa en este documento de patente hasta cierto punto en vista de las capas de plata muy delgadas del Ejemplo 2). Sin embargo, incluso si se creyeran los datos del documento de Patente '783, los artículos revestidos en el mismo no son comercialmente aceptables.

5 Por ejemplo, el Ejemplo 2 del documento de Patente '783 solo pueden conseguir la transmisión visible informada de un 76,4 % al no incluir suficientes capas dieléctricas protectoras o capas que protegen la plata. Por ejemplo, el Ejemplo 2 del documento de Patente '783 no tiene, entre otras, ninguna capa de contacto protectora (por ejemplo, Ni, NiCr, Cr, NiCrO_x, ZnO, Nb, o similar) entre la capa de óxido de titanio inferior y la capa de plata para proteger la
10 plata durante HT (las capas de contacto protectoras reducen la transmisión visible, pero protegen la plata durante HT). En otras palabras, el Ejemplo 2 del documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.786.783 no podría sobrevivir a un tratamiento térmico (por ejemplo, doblado térmico, templado, y/o endurecimiento térmico) de una forma comercialmente aceptable. Si el Ejemplo 2 del documento de Patente '783 se trata térmicamente, la resistencia de lámina desaparecería de forma eficaz debido a que la capa o capas de plata se oxidarían en gran
15 medida y básicamente se destruirían, conduciendo de ese modo a unas propiedades ópticas inaceptables tales como una turbidez masiva (muy elevada), valores muy elevados de ΔE^* , y coloración inaceptable. Por ejemplo, debido a que el Ejemplo 2 del documento de Patente '783 no usa suficientes capas para proteger la plata durante HT, el artículo revestido tendría valores muy elevados de ΔE^* (reflectante del lado del vidrio y transmisivo) debido al tratamiento térmico; ΔE^* superior a 10,0 y probablemente aproximándose a 20,0 o más (para una discusión
20 detallada del significado de ΔE^* , véanse los documentos de Patente de Estados Unidos con números 6.495.263 y/o 6.475.626, los cuales se incorporan por la presente en el presente documento por referencia). Claramente, esto no es un producto tratable térmicamente comercialmente aceptable.

De ese modo, en ciertos casos, puede ser deseable: (a) aumentar la transmisión visible sin sacrificar el rendimiento solar, (b) mejorar el rendimiento solar sin sacrificar la transmisión visible, y/o (c) mejorar tanto el rendimiento solar como la transmisión visible. En otras palabras, en ocasiones puede ser deseable que la proporción T_{vis}/R_s aumente, en un revestimiento que se pueda tratar térmicamente de una forma comercialmente aceptable. Por ejemplo, puede ser deseable conseguir (a), (b) y/o (c) mientras se pueda mantener simultáneamente el valor de ΔE^* (reflectante y/o
25 transmisivo del lado del vidrio) debido a HT inferior a 8,0 o similar.

30 Breve resumen de realizaciones a modo de ejemplo de la invención

En la presente invención, se proporcionan un artículo revestido tratable térmicamente como se define en la reivindicación 1, que tiene una proporción de la transmisión visible (T_{vis} o T_{vis}) con respecto a la resistencia de lámina (R_s) (es decir, una proporción T_{vis}/R_s) de al menos 32 después de tratamiento térmico (HT), más preferentemente de al menos 34 después de HT, y lo más preferentemente de al menos 36 después de HT. En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, el artículo revestido es tratable térmicamente de forma comercialmente aceptable de modo que: (i) su valor de ΔE^* (reflectante y/o transmisivo del lado del vidrio) debido a HT es no mayor de aproximadamente 8,0, más preferentemente no mayor de aproximadamente 5,0, incluso más preferentemente no mayor de aproximadamente 4,0, incluso más preferentemente no mayor de aproximadamente 3,0, y en ocasiones no mayor de 2,5; y/o (ii) el revestimiento incluye al menos una capa de contacto que incluye metal (por ejemplo, Ni, NiCr, Cr, Ti, TiO, NiCrO_x, ZnO, ZnAlO, Nb, las mezclas de los mismos, o similares) entre la capa reflectante de IR (por ejemplo, capa de plata) y una capa dieléctrica para proteger la capa reflectante de IR durante HT.

45 En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, los propios apilamientos de capas no limitantes a modo de ejemplo, con respecto a los materiales, estequiometrías y/o espesores pueden proporcionar mayores proporciones T_{vis}/R_s al acoplarse a artículos revestidos tratables térmicamente. Sin embargo, también pueden estar implicados otros factores.

50 Una combinación de una capa que incluye nitruro de silicio rico en Si y una capa que incluye óxido de cinc (por ejemplo, ZnO o ZnAlO_x) bajo una capa que comprende plata permite que la plata se deposite (por ejemplo, a través de pulverización iónica o similar) de una forma tal que haga que su resistencia de lámina disminuya en comparación a si estuvieran otros materiales bajo la plata. En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, un descubrimiento sorprendente es que la capa o capas que incluyen nitruro de silicio rico en Si (Si_xN_y) permiten que la proporción
55 T_{vis}/R_s aumente significativamente después de HT (por ejemplo, endurecimiento térmico, templado térmico, y/o doblado térmico). Aunque no está claro por qué esta capa de Si_xN_y rico en Si funciona de tal manera, se cree que la presencia de Si libre en la capa que incluye nitruro de silicio rico en Si puede permitir que numerosos átomos, tales como sodio (Na), que migran hacia el exterior del vidrio durante el HT se detengan por la capa que incluye nitruro de silicio rico en Si antes de que puedan alcanzar la plata y dañen la misma. De ese modo, se cree que la oxidación causada por el tratamiento térmico permite que aumente la transmisión visible, y que la capa o capas de Si_xN_y rico en Si reducen la cantidad de daño hecho a la capa o capas de plata durante el HT permitiendo de ese modo que la resistencia de lámina (R_s) disminuya de una forma satisfactoria. Además, la naturaleza rica en Si de esta capa se cree que es responsable del descubrimiento sorprendente de que los artículos revestidos en el presente documento se pueden doblar térmicamente en una mayor extensión (por ejemplo, para un HT durante un periodo de tiempo más prolongado y/o más caliente que permite que se formen doblados más profundos en los artículos) que ciertos
65 artículos revestidos convencionales.

En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, la capa o capas de Si_xN_y rico en Si se caracterizan por que x/y puede ser de 0,76 a 1,5, más preferentemente de 0,8 a 1,4, aún más preferentemente de 0,85 a 1,2. La capa rica en silicio es por lo general no estequiométrica, y puede incluir Si libre en la misma a medida que se deposita. Además, en ciertas realizaciones a modo de ejemplo, antes y/o después del HT, la capa o capas de Si_xN_y rico en Si pueden tener un índice de refracción "n" de al menos 2,05, más preferentemente de al menos 2,07, y en ocasiones al menos 2,10 (por ejemplo, a 632 nm).

A modo de ejemplo adicional, en ciertas realizaciones a modo de ejemplo, se ha descubierto sorprendentemente que por deposición de las capas de contacto que incluyen óxido de cinc superior e inferior usando diferentes presiones parciales (por ejemplo, presión parcial de oxígeno), se puede aumentar la resistencia de lámina del revestimiento antes y/o después de HT proporcionando de ese modo un rendimiento solar mejorado. En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, la resistencia de lámina del revestimiento (teniendo en cuenta la resistencia o resistencias de lámina de todas las capas que incluyen plata) se puede reducir cuando la capa de contacto que incluye óxido de cinc para la capa de plata superior se deposita por pulverización iónica a una presión de gas menor que la capa de contacto que incluye óxido de cinc para la capa de plata inferior.

En otras realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, los apilamientos de capas a modo de ejemplo en el presente documento pueden permitir que se proporcione un artículo revestido coloreado más neutro (lado transmisor y/o reflector del vidrio). En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, antes y/o después de HT, medidos monolíticamente, ciertos artículos revestidos a modo de ejemplo en el presente documento pueden tener el color transmisor que sigue a continuación: a^*_T de -4,5 a +1,0, más preferentemente de -3,0 a 0,0; y b^*_T de -1,0 a +4,0, más preferentemente de 0,0 a 3,0. El valor b^* transmisor puede ser ventajoso, en ciertas realizaciones a modo de ejemplo, por ejemplo, debido a que el color transmisor no es demasiado azul (el azul se vuelve más destacado a medida que el valor b^* se vuelve más negativo). Si se usa en una unidad de ventana de IG, los colores pueden cambiar ligeramente. Por ejemplo, los valores b^* transmisivos pueden llegar a ser más positivos (por ejemplo, de 0 a 3,0) en una unidad IG. Con respecto al color reflectante del lado del vidrio (al contrario que el color transmisor), en ciertas realizaciones a modo de ejemplo, antes y/o después de HT y medidos monolíticamente y/o cuando se acoplan a otro sustrato o sustratos, ciertos artículos revestidos a modo de ejemplo en el presente documento pueden tener el color reflectante del lado del vidrio que sigue a continuación: a^*_G de -4,5 a +2,0, más preferentemente de -3,0 a 0,0; y b^*_T de -5,0 a +4,0, más preferentemente de -4,0 a 3,0.

En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, los artículos revestidos (monolíticos y/o unidades IG) en el presente documento pueden tener una SHGC (por ejemplo, superficie n.º 2 de una unidad IG) de no más de 0,45 (mas preferentemente no más de 0,41, y lo más preferentemente no más de 0,40), y/o un TS% de no más de un 40 % (mas preferentemente no más de un 36 %, y lo más preferentemente no más de un 34 %).

En ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, se proporciona un artículo revestido tratado térmicamente que comprende: un revestimiento de múltiples capas soportado por un sustrato de vidrio, en el que el revestimiento comprende al menos una capa que comprende plata; y en el que el artículo revestido tiene una proporción T_{vis}/R_s de al menos 32 después de tratamiento térmico (donde T_{vis} es la transmisión visible (%) y R_s es la resistencia de lámina del revestimiento en unidades de ohmios/cuadrado) y un valor de ΔE^* (reflectante y/o transmisor del lado del vidrio) menor o igual que aproximadamente 8 debido al tratamiento térmico.

En otras realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, se proporciona un artículo revestido que incluye un revestimiento soportado por un soporte de vidrio, en el que el revestimiento comprende desde el sustrato de vidrio hacia el exterior: una capa que comprende nitruro de silicio Si_xN_y rico en silicio, donde x/y es de 0,85 a 1,2; una capa que comprende óxido de cinc que está en contacto con la capa que comprende nitruro de silicio rico en silicio; y una capa que comprende plata que está en contacto con la capa que comprende óxido de cinc.

También se proporciona un método de fabricación de un artículo revestido, comprendiendo el método: proporcionar un sustrato de vidrio; pulverizar iónicamente una primera capa que incluye óxido de cinc sobre una primera capa que comprende nitruro de silicio sobre el sustrato usando una primera presión parcial de oxígeno; pulverizar iónicamente una primera capa que comprende plata directamente sobre la primera capa que incluye óxido de cinc; pulverizar iónicamente una segunda capa que incluye óxido de cinc sobre una segunda capa que comprende nitruro de silicio sobre el sustrato usando una segunda presión parcial de oxígeno, en el que la segunda capa que incluye óxido de cinc está por encima de la primera capa que incluye óxido de cinc; y en el que la primera presión parcial de oxígeno es mayor que la segunda presión parcial de oxígeno.

Breve descripción de las figuras

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

La FIGURA 2 es una vista en sección transversal del artículo revestido de la Figura 1 que se usa en una unidad de ventana de IG de acuerdo con una realización a modo de ejemplo de la presente invención.

Descripción detallada de realizaciones a modo de ejemplo de la invención

En ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, se proporcionan artículos revestidos de un modo tal que tengan una proporción de la transmisión visible (T_{vis} o T_{vis}) con respecto a la resistencia de lámina (R_s) (es decir, una proporción T_{vis}/R_s) bastante alta. Cuanto mayor es la proporción, mejor es la funcionalidad combinada del artículo revestido de proporcionar tanto un buen rendimiento solar (por ejemplo, capacidad de reflejar y/o absorber radiación IR) como una alta transmisión visible. En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, los artículos revestidos en el presente documento se pueden tratar térmicamente. En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, los artículos revestidos en el presente documento también se pueden caracterizar por un color bastante neutro (transmisivo y/o reflectante del lado de vidrio).

Los artículos revestidos en el presente documento se pueden usar en el contexto de unidades de ventana de vidrio aislante (IG), unidades de ventana arquitectónica, unidades de ventana residencial (por ejemplo, IG y/o monolíticas), unidades de ventana de vehículo tales como parabrisas laminados, lunas traseras, o lunas laterales, y/o otras aplicaciones adecuadas.

Los artículos revestidos en el presente documento pueden tener una o más capas que reflejan infrarrojo (IR), que comprenden o consisten básicamente en plata (Ag). De ese modo, la presente invención se refiere a apilamientos de plata doble (preferentemente), pero también se refiere a apilamientos de plata individual, y otros tipos de apilamientos incluidos en una o más reivindicaciones.

En ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, se proporciona un artículo revestido para que tenga: (a) una proporción de la transmisión visible con respecto a la resistencia de lámina (es decir, una proporción T_{vis}/R_s) de al menos 32 después de tratamiento térmico (HT), más preferentemente de al menos 34 después de HT, y lo más preferentemente de al menos 36 después de HT; y/o (b) una proporción T_{vis}/R_s de al menos 20 antes de HT, más preferentemente de al menos 22 antes de HT, incluso más preferentemente de al menos 25 antes de HT, y lo más preferentemente de al menos 28 antes de HT (los artículos revestidos en el presente documento pueden estar o no estar tratados térmicamente en diferentes realizaciones). En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, los artículos revestidos son tratables térmicamente de una forma comercialmente aceptable en la que: (i) los artículos revestidos pueden tener un valor de ΔE^* (reflectante y/o transmisivo del lado del vidrio) debido a HT que es no mayor de aproximadamente 8,0, más preferentemente no mayor de aproximadamente 5,0, incluso más preferentemente no mayor de aproximadamente 4,0, incluso más preferentemente no mayor de aproximadamente 3,0, y en ocasiones no mayor de 2,5; y/o (ii) los revestimientos pueden incluir al menos una capa de contacto que incluye metal (por ejemplo, Ni, NiCr, Cr, Ti, TiO, NiCrO_x, ZnO, ZnAlO, Nb, las mezclas de los mismos, o similares) entre una capa de plata y una capa dieléctrica para que proteja la capa o capas que reflejan IR (por ejemplo, plata o similar) tal como durante HT u otro procesamiento.

Los factores que pueden contribuir a las proporciones T_{vis}/R_s sorprendentemente altas en el presente documento incluyen uno o más de: (a) las partes de apilamiento de capas a modo de ejemplo que se describen en el presente documento, (b) las estequiometrías de capa a modo de ejemplo en el presente documento, (c) los espesores de capa a modo de ejemplo en el presente documento, (d) el uso de una capa que incluye nitruro de silicio rico en Si bajo al menos una capa que refleja IR en el presente documento, y/o (e) la deposición de diferentes capas que incluyen óxido de cinc a diferentes presiones parciales de oxígeno.

Se ha descubierto sorprendentemente que el uso de una combinación de una capa que incluye nitruro de silicio rico en Si y una capa que incluye óxido de cinc (por ejemplo, ZnO, ZnAlO_x, o ZnO que contiene otro u otros elementos) bajo una capa que comprende plata permite que la plata se deposite (por ejemplo, a través de pulverización iónica o similar) de una forma que haga que su resistencia de lámina se reduzca en comparación a si estuvieran otro u otros materiales bajo la plata. Un descubrimiento sorprendente es que la capa o capas (Si_xN_y) que incluyen nitruro de silicio rico en Si permite que se aumente significativamente la proporción T_{vis}/R_s después de HT (por ejemplo, endurecimiento térmico, templado térmico, y/o doblado térmico). Mientras que no está claro por qué la capa de Si_xN_y rico en Si funciona de tal manera, se cree que la presencia de Si libre en la capa que incluye nitruro de silicio rico en Si puede permitir que muchos átomos tales como sodio (Na) que migran hacia el exterior del vidrio durante HT se detengan por la capa que incluye nitruro de silicio rico en Si antes de que puedan alcanzar la plata y dañar la misma. De ese modo, se cree que la oxidación causada por el tratamiento térmico permite que aumente la transmisión visible, y que la capa o capas de Si_xN_y rico en Si reducen la cantidad de daño hecho a la capa o capas de plata durante el HT permitiendo de ese modo que la resistencia de lámina (R_s) disminuya de una forma deseable.

A modo de ejemplo adicional, en ciertas realizaciones a modo de ejemplo, se ha descubierto sorprendentemente que por deposición de las capas de contacto que incluyen óxido de silicio superior e inferior usando diferentes presiones parciales (por ejemplo, presión parcial de oxígeno), la resistencia de lámina del revestimiento se puede disminuir antes y/o después de HT para proporcionar de ese modo un rendimiento solar mejorado. En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, la resistencia de lámina del revestimiento (teniendo en cuenta la resistencia o resistencias de lámina de todas las capas que incluyen plata u otras capas que reflejan IR) se puede reducir cuando la capa de contacto que incluye óxido de cinc para la capa que refleja IR superior (por ejemplo, plata) se deposita por pulverización iónica a una presión parcial de gas menor que la capa de contacto que incluye óxido de cinc para la

capa que refleja IR inferior.

Otro resultado sorprendente asociado a ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención es que se puede proporcionar coloración neutra (transmisiva y/o lado de vidrio reflectante).

5 La Figura 1 es una vista en sección transversal lateral 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, sustrato de vidrio transparente, de color verde, de bronce, o de color azul-verde de aproximadamente 1,0 a 10,0 mm de espesor, más preferentemente de aproximadamente 1,0 a 3,5 mm de espesor), y un revestimiento (o sistema de capas) 27 que se proporciona sobre el sustrato 1 ya sea directa o indirectamente. El revestimiento (o sistema de capas) 27 puede incluir: una capa 3 de óxido de titanio opcional (por ejemplo, una primera capa dieléctrica), una capa 4 de nitruro de silicio dieléctrica que puede ser Si_3N_4 , o un tipo o rico en Si, una primera capa 7 de contacto inferior que está en contacto y protege la capa 9 que refleja IR, una primera capa 9 que refleja infrarrojo (IR) conductora y potencialmente metálica, una primera capa 11 de contacto superior que está en contacto y protege la capa 9 que refleja IR, una capa de 13 dieléctrica, otra capa 14 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 que refleja IR, una segunda capa 21 de contacto superior que está en contacto y protege la capa 19 que refleja IR superior, una capa 23 dieléctrica, y finalmente una capa 25 dieléctrica protectora. Las capas 7, 11, 17 y 21 de "contacto" están en contacto cada una al menos con una capa que refleja IR (por ejemplo, capa de Ag). Las capas 3-25 mencionadas anteriormente componen el revestimiento 27 de baja E (es decir, de baja emisividad) que se proporciona sobre el sustrato 1 de vidrio o plástico.

25 En ciertas realizaciones preferentes de la presente invención, el espesor de la capa 3 de óxido de titanio se controla de un modo tal que permita unos valores a^* y/o b^* reflectantes del lado de vidrio que sean bastante neutros (es decir, cercanos a cero) para ángulos de visión altos tales como 45 y/o 60 grados. A este respecto, los valores de color a^* y/o b^* reflectantes del lado de vidrio bajos que se describen en el presente documento se consiguen, entre otros, mediante el control del espesor de la capa 3 de óxido de titanio de un modo tal que sea de 20 a 60 Å, más preferentemente de 30 a 60 Å, y incluso más preferentemente de 40 a 50 Å.

30 Las capas 9 y 19 que reflejan infrarrojo (IR) son preferentemente metálicas y/o conductoras, y comprenden o consisten básicamente en plata (Ag). Estas capas que reflejan IR ayudan a permitir que el revestimiento 27 tenga características de baja E y/o buen control solar. La capa o capas que reflejan IR pueden estar ligeramente oxidadas en ciertas realizaciones de la presente invención.

35 Las capas 11 y 21 de contacto superiores 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 u otros 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 al menos aproximadamente un 50 % oxidadas 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 en su lugar otros materiales. Las capas 11 y/o 21 de contacto (por ejemplo, de o que incluyen NiCrO_x) pueden tener o no tener una oxidación gradual en diferentes realizaciones de la presente invención. La 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 puede ser gradual de un modo tal que esté menos oxidada en la superficie de contacto con la capa que refleja IR inmediatamente adyacente que en una parte de la capa o capas de contacto adicionales o más/lo más distantes de la capa que refleja IR inmediatamente adyacente. Las descripciones de diversos tipos de capas 11 y 21 de contacto de oxidación gradual se exponen en el documento de Solicitud de Patente Publicada de Estados Unidos n.º 2002/0064662, la divulgación del cual se incorpora por la presente en el presente documento por referencia.

55 Las capas 7 y 17 de contacto inferiores comprenden 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) 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) que refleja IR más cercana.

60 La capa o capas 4 y/o 14 dieléctricas que incluyen nitruro de silicio se proporcionan de un modo tal que, entre otras cosas, mejoren la capacidad de tratamiento térmico de los artículos revestidos, por ejemplo, tal como templado térmico o similar. Además, como se ha explicado anteriormente, en ciertas realizaciones a modo de ejemplo, se ha descubierto sorprendentemente que el uso de una combinación de una capa (4 y/o 14) que incluye nitruro de silicio rico en Si y una capa (7 y/o 17) que incluye óxido de cinc (por ejemplo, ZnO o ZnAlO_x) bajo una capa (9 y/o 19) que comprende plata permite que la plata se deposite (por ejemplo, a través de pulverización iónica o similar) de una forma que haga que su resistencia de lámina se reduzca en comparación a si están cierto o ciertos otros materiales bajo la plata. En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, un descubrimiento sorprendente es que la capa o capas (Si_xN_y) que incluyen nitruro de silicio rico en Si permiten que la proporción T_{vis}/R_s aumente significativamente

después de HT (por ejemplo, endurecimiento térmico, templado térmico, y/o doblado térmico). Se cree que la presencia de Si libre en la capa o capas (4 y/o 14) que incluyen nitruro de silicio rico en Si puede permitir que ciertos átomos tales como sodio (Na) que migran hacia el exterior del vidrio 1 durante el HT se detengan por la capa que incluye nitruro de silicio rico en Si antes de que puedan alcanzar la plata y dañar la misma. De ese modo, se cree que la oxidación causada por el tratamiento térmico permite que aumente la transmisión visible, y que la capa o capas de Si_xN_y rico en Si reducen la cantidad de daño hecho a la capa o capas de plata durante el HT permitiendo de ese modo que disminuya la resistencia de lámina (R_s) de una forma satisfactoria.

En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, una o ambas de las capas 4 y/o 14 de nitruro de silicio potencialmente rico en Si pueden estar caracterizadas por una capa o capas de Si_xN_y , donde x/y puede ser de 0,76 a 1,5, más preferentemente de 0,8 a 1,4, aún más preferentemente de 0,85 a 1,2. Además, en ciertas realizaciones a modo de ejemplo, antes y/o después de HT, la capa o capas (4 y/o 14) de Si_xN_y rico en Si pueden tener un índice de refracción "n" de al menos 2,05, más preferentemente de al menos 2,07, y en ocasiones al menos 2,10 (por ejemplo, 632 nm) (nota: Si_3N_4 estequiométrico tiene un índice de refracción "n" de 2,04). Además, la capa o capas (4 y/o 14) de Si_xN_y rico en Si, en ciertas realizaciones a modo de ejemplo, pueden tener un coeficiente de extinción "k" de al menos 0,001, más preferentemente de al menos 0,003 (nota: Si_3N_4 estequiométrico tiene un coeficiente de extinción "k" de efectivamente 0).

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

Las capas 23 y 25 dieléctricas pueden permitir que mejore la resistencia ambiental del revestimiento 27, y también se proporcionan con fines de color. En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, la capa 23 dieléctrica puede ser de o incluir óxido de estaño (por ejemplo, SnO_2), aunque en su lugar se pueden usar otros materiales. La capa 25 de revestimiento superior dieléctrica puede ser de o incluir nitruro de silicio (por ejemplo, Si_3N_4) en ciertas realizaciones de la presente invención, aunque en su lugar se pueden usar otros materiales tales como dióxido de titanio, oxinitruro de silicio, óxido de estaño, óxido de cinc, óxido de niobio, o similar tales como dieléctricos con un índice de refracción "n" de 1,6 a 3,0. La capa 23 (y/o otras capas de la Figura 1) se puede omitir en ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención.

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 revestimiento 27 está "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" y "soportado por" el sustrato 1 incluso si se proporcionan otra u otras capas entre la capa 3 y el sustrato 1. Además, ciertas capas del revestimiento 27 se pueden retirar en ciertas realizaciones, mientras que otras se pueden añadir entre las diversas capas o se pueden dividir las diversas capa o capas con otra u otras capas añadidas entre las secciones divididas en otras realizaciones de la presente invención sin apartarse del espíritu global de ciertas realizaciones de la presente invención.

La Figura 2 ilustra el revestimiento o sistema de capas 27 que se utiliza sobre la superficie n.º 2 de una unidad de ventana de IG. Los revestimientos 27 de acuerdo con cualquier realización en el presente documento se pueden usar en las unidades de IG que se muestran en la Figura 2. Con el fin de diferenciar el "interior" de la unidad de IG de su "exterior", el sol 29 se representa de forma esquemática en el exterior. La unidad de IG incluye un cristal o lámina de vidrio exterior (es decir, el sustrato 1 de la Figura 1) y el cristal o lámina 31 de vidrio interior. Estos dos sustratos de vidrio (por ejemplo, vidrio flotante de 1-10 mm de espesor) se sellan en sus bordes periféricos mediante un sellador y/o espaciador 33 convencional y se pueden proporcionar con una tira desecante convencional (no se muestra). Los cristales se pueden retener a continuación en un marco retenedor de ventana o puerta convencional. Mediante el sellado de los bordes periféricos de las láminas de vidrio y opcionalmente el reemplazo del aire en el espacio (o cámara) aislante 30 con un gas tal como argón, se forma una unidad de IG de alto valor aislante habitual. Opcionalmente, el espacio aislante 30 puede estar a una presión menor que la presión atmosférica en ciertas realizaciones alternativas (con o sin un gas en el espacio 30), aunque esto, por supuesto, no es necesario en todas las realizaciones. Aunque el lado interior del sustrato 1 se proporciona con el revestimiento 27 en la Figura 2, la presente invención no se limita de ese modo (por ejemplo, el revestimiento 27 se puede proporcionar en su lugar en la superficie interior del sustrato 31 en otras realizaciones de la presente invención).

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

Capa	Intervalo preferente (Å)	Más preferente (Å)	Ejemplo (Å)
TiO _x (capa 3)	20-400 Å	20-60 Å	40 Å
Si _x N _y (capa 4)	50-450 Å	90-200 Å	113 Å

Capa	Intervalo preferente (Å)	Más preferente (Å)	Ejemplo (Å)
ZnO _x (capa 7)	10-300 Å	40-150 Å	100 Å
Ag (capa 9)	50-250 Å	80-120 Å	95 Å
NiCrO _x (capa 11)	10-100 Å	15-35 Å	26 Å
SnO ₂ (capa 13)	0-1.000 Å	350-800 Å	483 Å
Si _x N _y (capa 14)	50-450 Å	90-200 A	113 Å
ZnO _x (capa 17)	10-300 Å	40-150 Å	100 Å
Ag (capa 19)	50-250 Å	80-220 Å	131 Å
NiCrO _x (capa 21)	10-100 Å	15-35 Å	26 Å
SnO ₂ (capa 23)	0-750 Å	70-200 Å	100 Å
Si ₃ N ₄ (capa 25)	0-750 Å	120-320 Å	226 Å

5 En ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, los artículos revestidos en el presente documento 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_s) en el presente documento tienen en cuenta todas las capas de reflejan IR (capas 9, 19 de plata) en el revestimiento, a menos que se indique expresamente lo contrario.

Tabla 2: Características de baja E/solar (monolítico; pre-HT)

Característica	General	Más preferente	Lo más preferente
R _s (ohmios/cuad.):	<= 5,0	<= 3,5	<= 3,0
E _n :	<= 0,07	<= 0,04	<= 0,03
T _{vis} /R _s :	>= 20	>= 22	>= 25

10 En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, los artículos revestidos en el presente documento pueden tener las siguientes características, medidas monolíticamente, por ejemplo, después de HT:

Tabla 3: Características de baja E/solar (monolítico; post-HT)

Característica	General	Más preferente	Lo más preferente
R _s (ohmios/cuad.):	<= 4,5	<= 3,0	<=2,5
E _n :	<= 0,07	<= 0,04	<= 0,03
T _{vis} /R _s :	>= 30	>= 32	>= 34 (o >= 36)

15 Como se ha explicado anteriormente, los valores bastante elevados de la proporción T_{vis}/R_s de las tablas 2 y 3 son indicativos de una excelente combinación de una alta transmisión visible y un buen rendimiento solar (por ejemplo, reflexión de IR). Estos altos valores de la proporción representan ventajas significativas con respecto a la técnica anterior en ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención.

20 Además, los artículos revestidos que incluyen los revestimientos 27 de acuerdo con ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención tienen 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) (HT o no HT). En la Tabla 4, todos los parámetros se miden monolíticamente, a menos que se indique lo contrario. En la siguiente Tabla 4, R_qY es la reflexión visible desde el lado del vidrio (g) del artículo monolítico, mientras que R_tY 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 SHGC, SC, TS y de transmisión ultravioleta están en el contexto de una unidad de IG (no monolítica como el resto de los datos en la Tabla 4), y los valores de ΔE* se deben, por supuesto, a HT y de ese modo se toman después de HT (por ejemplo, endurecimiento térmico, templado, y/o doblado térmico).

30

Tabla 4: Características ópticas

Característica	General	Más preferente
T _{vis} (o TY) (Ill. C, 2 grad.):	>= 70 %	>= 75 %
a* _t (Ill. C, 2°):	-4,0 a +1,0	-3,0 a 0,0

b* _t (III. C, 2°):	-1,0 a +4,0	0,0 a 3,0
R _g Y (III. C, 2 grad.):	1 a 10 %	3 a 7 %
a* _g (III. C, 2°):	-4,5 a +2,0	-3,0 a 0,0
b* _g (III. C, 2°):	-5,0 a +4,0	-4,0 a +3,0
R _f Y (III. C, 2 grad.):	1 a 7 %	1 a 6 %
a* _f (III. C, 2°):	-8,0 a 5,0	-6,0 a 3,0
b* _f (III. C, 2°):	-9,0 a 10,0	-7,0 a 8,0
ΔE* _t (transmisivo):	<= 8,0	<= 5,0, 4,0, 3,0 o 2,5
ΔE* _g (reflectante del lado de vidrio):	<= 8,0	<= 5,0, 4,0, 3,0 o 2,5
T _{ultravioleta} (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

El valor o valores de ΔE* son importantes en la determinación de si existe o no existe emparejabilidad, o emparejabilidad básica de color después de HT, en el contexto de ciertas realizaciones de la presente invención. En el presente documento, el color se describe por referencia a los valores convencionales a*, b*. El término Δa* es simplemente indicativo de cuánto valor a* de color cambia debido a HT (lo mismo se aplica a Δb*). Si el color cambia demasiado después de HT (por ejemplo, si ΔE* es más de 10), entonces el producto puede no ser comercialmente aceptable. Un valor muy alto de ΔE* también puede ser indicativo de la destrucción de la capa de Ag durante HT, y/o de turbidez masiva.

El término ΔE* (y ΔE) se entienden bien en la técnica y se informa, junto con diversas técnicas para su determinación, en la norma ASTM 2244-93 así como también se informa en Hunter *et al.*, *The Measurement of Appearance*, 2ª Ed. cap. 9, página 162 y siguientes (John Wiley & Sons, 1987). Como se usa la técnica, ΔE* (y ΔE) es una forma de expresar de forma adecuada el cambio (o la carencia del mismo) en la reflectancia y/o transmitancia (y de ese modo también en el aspecto de color) en un artículo después de o debido a HT. ΔE se puede calcular mediante la técnica de "ab", o mediante la técnica de Hunter (designada por el empleo del subíndice "H"). ΔE corresponde a la escala de Hunter Lab L, a, b (o L_h, a_h, b_h). De forma similar, ΔE* corresponde a la escala CIE LAB L*, a*, b*. Ambas se consideran útiles y equivalentes para los fines de la presente invención. Por ejemplo, como se informa en Hunter *et al.* al que se ha hecho referencia anteriormente, se puede usar la técnica de coordenada/escala rectangular (CIE LAB 1976) conocida como la escala de L*, a*, b*, en la que:

L* está (CIE 1976) en unidades de luminosidad
a* está (CIE 1976) en unidades de rojo-verde
b* está (CIE 1976) en unidades de amarillo-azul

y la distancia ΔE* entre L*_o a*_o b*_o y L*₁ a*₁ b*₁ es:

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

donde:

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

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

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

donde el subíndice "o" representa el revestimiento (artículo revestido) antes del tratamiento térmico y el subíndice "1" representa el revestimiento (artículo revestido) después de tratamiento térmico; y los números empleados (por ejemplo, a*, b*, L*) son los que se calculan mediante la técnica de coordenadas de L*, a*, b* (CIE LAB 1976) mencionada anteriormente. De forma similar, ΔE se puede calcular usando la ecuación (1) mediante el reemplazo de a*, b*, L* con los valores de Hunter Lab a_h, b_h, L_h. Además, dentro del alcance de la presente invención y la cuantificación de ΔE* los números equivalentes son si se convierten a los calculados mediante cualquier otra técnica que emplee el mismo concepto de ΔE* que se ha definido anteriormente.

Como se ha explicado anteriormente, los artículos revestidos de acuerdo con ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención pueden tener un valor de ΔE^* (reflectante y/o transmisivo del lado del vidrio) debido a HT que es no mayor de aproximadamente 8,0, más preferentemente no mayor de aproximadamente 5,0, incluso más preferentemente no mayor de aproximadamente 4,0, incluso más preferentemente no mayor de aproximadamente 3,0, y en ocasiones no mayor de aproximadamente 2,5. Estos valores son indicativos de artículos revestidos tratables térmicamente comercialmente aceptables.

En otras realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, se ha descubierto que haciendo delgada la capa 3 de óxido de titanio inferior (TiO_x , donde $1 \leq x \leq 3$) en comparación con un espesor de 75 Å de un revestimiento convencional, el color a^* reflectante del lado del vidrio puede mejorar significativamente (es decir, ser más neutro en este caso) con ángulos de visión altos. En ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, la capa 3 de óxido de titanio se adelgaza desde un espesor de 75 Å convencional conocido hasta un espesor de 20 a 60 Å, más preferentemente de 30 a 60 Å, e incluso más preferentemente de 40 a 50 Å. En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, tal adelgazamiento de la capa 3 de óxido de titanio permite que el artículo revestido tenga un color (a^* y/o b^*) que es más neutro con un ángulo de visión al total como 45 y/o 60 grados fuera de eje, que con un ángulo de visión normal (0 grados en el eje). Esto es ventajoso en que (a) el color del artículo revestido es menos ofensivo para ángulos de visiones altos (es decir, se puede conseguir un color más neutro para un ángulo), y/o (b) el color fuera de eje del revestimiento puede ser más fácil de emparejar aproximadamente con otros revestimientos. En realizaciones alternativas de la presente invención, no se necesita proporcionar la capa 3, o se puede reemplazar con una capa que incluye nitruro metálico (por ejemplo, SiN) de un modo tal que la capa de nitruro metálico esté en contacto directo con el vidrio.

En ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, se ha descubierto que los espesores respectivos de las capas 9 y 19 que reflejan infrarrojo (IR) de Ag también pueden desempeñar una parte en la estabilización de los valores de a^* y/o b^* tras cambios significativos en el ángulo de visión. En particular, haciendo que la capa que refleja IR superior sea al menos 20 Å más gruesa, más preferentemente al menos 30 Å más gruesa que la capa que refleja IR inferior, se ha descubierto que es útil en mejorar el color para ángulos de visión altos en ciertos casos. A este respecto, aunque la Tabla 2 anterior indica la resistencia de lámina del revestimiento global, se indica que las resistencias de lámina (R_s) de cada capa (9 y 19) de plata individual pueden ser diferentes la una de la otra en ciertas realizaciones de la presente invención. En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, la capa 19 de plata superior tiene una resistencia de lámina menor que la capa 9 de plata inferior. Por ejemplo, en un ejemplo donde el revestimiento completo tiene una resistencia de lámina (R_s) de 2,9 ohmios/cuadrado, la capa 19 de plata superior puede tener una resistencia de lámina de 4,9 y la capa 9 de plata inferior una resistencia de lámina de 7,0. En ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, la capa 9 de plata inferior puede tener una resistencia de lámina (R_s) al menos un 10 % mayor que la de la capa 19 de plata superior, más preferentemente al menos un 20 % mayor.

Ejemplo 1

Los siguientes ejemplos se proporcionan únicamente con fines de ejemplo, y no se pretende que sean limitantes. Los siguientes Ejemplos se prepararon a través de pulverización iónica de un modo tal que tuvieran aproximadamente el apilamiento de capas que se expone a continuación, desde el sustrato de vidrio transparente hacia el exterior. Los espesores enumerados son aproximaciones:

45 TABLA 5: APILAMIENTO DE CAPAS PARA LOS EJEMPLOS

Capa	Espesor
Sustrato de vidrio	Aproximadamente de 3 a 3,4 mm
TiO_x	40 Å
Si_xN_y	113 Å
ZnAlO_x	100 Å
Ag	95 Å
NiCrO_x	26 Å
SnO_2	483 Å
Si_xN_y	113 Å
ZnAlO_x	100 Å
Ag	131 Å
NiCrO_x	26 Å
SnO_2	100 Å

Si₃N₄

226 Å

Se cree que, como se ha explicado anteriormente, la naturaleza delgada de la capa de óxido de titanio es un factor significativo en la consecución de unos valores de a^* y/o b^* bastante neutros con ángulos de visión elevados tales como a 60 grados fuera de eje. También se cree que hacer la capa de Ag superior significativamente más gruesa (por ejemplo, al menos 30 Å más gruesa) que la capa de Ag inferior ayuda a proporcionar una coloración neutra con ángulos de visión altos.

Además, como se explica en el presente documento, las dos capas de nitruro de silicio (Si_xN_y) inferiores son preferentemente no estequiométricas y ricas en Si. Como se ha explicado anteriormente, se ha descubierto que el uso de una combinación de una capa que incluye nitruro de silicio rico en Si y una capa que incluye óxido de cinc (por ejemplo, ZnAlO_x) bajo una capa que comprende plata permite que la plata se deposite de una forma que haga que la resistencia de lámina se reduzca (lo que es deseable) en comparación a si están otro u otros materiales bajo la capa. En ciertas realizaciones a modo de ejemplo, la capa o capas que incluyen nitruro de silicio rico en Si (Si_xN_y) permiten que la proporción T_{vis}/R_s aumente significativamente después de HT.

A continuación se expone el proceso que se usa en la formación del artículo revestido del Ejemplo 1. En el Ejemplo 1, las dos capas de nitruro de silicio inferiores se formaron de una forma rica en Si, y las dos capas de óxido de níquel y cromo se formaron de un modo tal que tuvieran una oxidación gradual como se describe en el documento de Patente US 2002/0064662. Los flujos de gas (argón (Ar), oxígeno (O), nitrógeno (N)) en la siguiente tabla están en unidades de ml/minuto, e incluyen tanto el gas de ajuste fino como el gas introducido a través del principal. El ajuste de λ en el revestidor de pulverización iónica está en unidades de mV, y como entenderán los expertos en la materia es indicativo de la presión parcial del gas que se usa en la cámara de pulverización iónica (es decir, un ajuste de λ menor indica una mayor presión parcial de oxígeno). De ese modo, por ejemplo, un ajuste de λ menor en el caso de la deposición de una capa de ZnAlO significaría una mayor presión parcial de gas de oxígeno que a su vez significaría una capa de ZnAlO menos metálica (más oxidada). La velocidad de línea fue de aproximadamente 5 m/min. Las presiones están en unidades de mbar x 10⁻³. Los cátodos que se usaron para la pulverización iónica de las capas de plata y óxido de níquel y cromo incluyeron dianas planas, y los demás dianas C-Mag dobles. Las dianas de silicio (Si), y de ese modo las capas de nitruro de silicio, se doparon con aproximadamente un 10 % de aluminio (Al), de un modo tal que se indican como dianas de SiAl. Las dianas de Zn también se doparon de una forma similar con Al, de un modo tal que se indican como dianas de ZnAl. Las capas de óxido de plata y níquel y cromo se pulverizaron iónicamente usando pulverización iónica con energía de CC, mientras que las demás capas se pulverizaron usando un sistema de tipo CA de frecuencia media.

TABLA 6: PROCESAMIENTO DE PULVERIZACIÓN IÓNICA USADO EN EL EJEMPLO 1

Cátodo	Diana	Energía (kW)	Ar	O	N	Ajuste de λ	Presión
C11	Ti	34,6	350	21,6	0	n/a	3,65
C12	Ti	35,4	350	4,56	0	n/a	4,56
C15	SiAl	52,2	250	0	305	n/a	4,38
C24	ZnAl	43	250	556	0	175	5,07
C32-a	Ag	3,1	250	0	0	0	3,69
C32-b	Ag	3,2	n/a	0	0	0	n/a
C33	NiCr	15,7	212	96	0	0	3,07
C41	Sn	46,8	200	651	75	171,4	5,30
C42	Sn	44,2	200	651	75	171,4	6,68
C43	Sn	45,2	200	651	75	171,4	6,40
C44	Sn	49,9	200	651	75	171,4	6,69
C45	Sn	39,8	200	651	75	171,4	5,17
C52	SiAl	51,5	250	0	322	n/a	4,11
C55	ZnAl	n/a	250	475	0	178	4,37
C62-a	Ag	4,5	250	0	0	n/a	3,43
C62-b	Ag	4,6	n/a	0	0	n/a	n/a
C64	NiCr	14,8	250	93	0	n/a	4,23
C71	Sn	41,9	200	765	75	172	5,29

C73	SiAl	54,6	225	0	430	n/a	3,93
C74	SiAl	53,3	225	0	430	n/a	5,86
C75	SiAl	54,4	225	0	430	n/a	2,52

Después de que se depositara por pulverización iónica sobre el sustrato de vidrio, el Ejemplo 1 tuvo las siguientes características después de someterse a HT a aproximadamente 625 °C durante aproximadamente 7,7 minutos, medido monolíticamente y en el centro del artículo revestido:

5

Tabla 7: Características del Ejemplo 1 (monolítico - HT)

Característica	Ejemplo 1
Trans. Visible (T_{vis} o TY) (III. C 2 grad.):	81,04 %
a*	-2,18
b*	0,93
L*	92,15
ΔE^*_t	4,54
Reflectancia del lado del vidrio (RY) (III C, 2 grad.):	5,20 %
a*	0,06
b*	-2,06
L*	27,31
ΔE^*_q	2,44
Reflectante del lado de la película (FY) (III. C, 2 grad.):	4,59
a*	-3,45
b*	5,64
L*	25,54
R_s (ohmios/cuadrado) (pre-HT):	2,9
R_s (ohmios/cuadrado) (post-HT):	2,1
T_{vis}/R_s (post-HT):	38,6

Ejemplos 2-4 (Ventajas de la riqueza en Si)

- 10 Los Ejemplos 2-4 ilustran que el uso de una capa o capas (4 y/o 14) de nitruro de silicio rico en silicio. Los Ejemplos 2-4 se depositaron por pulverización iónica todos ellos de una forma aproximadamente igual a como se hizo en el Ejemplo 1 anterior, excepto en que el flujo de gas se ajustó para la capa 4 de nitruro de silicio inferior de modo que en los Ejemplos 2-3 la capa de nitruro de silicio inferior fuera rica en Si, mientras que en el Ejemplo 4 la capa de nitruro de silicio inferior fuera estequiométrica (es decir, Si_3N_4). En estos ejemplos, la capa 14 de nitruro de silicio fue rica en Si, y la capa 25 de nitruro de silicio de revestimiento superior fuera estequiométrica. Se ha de observar que la capa 4 fue rica en Si en el Ejemplo 1. El fin de estos Ejemplos es mostrar que haciendo la capa 4 de nitruro de silicio inferior rica en silicio, se pudo conseguir una resistencia de lámina reducida especialmente después de HT. El Ejemplo 3 fue más rico en Si que el Ejemplo 2. En la siguiente tabla, HT 1 significa un tratamiento térmico durante aproximadamente 7,7 minutos en un horno a una temperatura de aproximadamente 650 °C, mientras que HT 2 significa un HT durante aproximadamente 5,4 minutos en un horno a aproximadamente 625 °C. La proporción T_{vis}/R_s de la tabla siguiente es para HT 1.

Tabla 8: Resultados de los Ejemplos 2-4

Ej.	R_s (pre-HT)	T_{vis} (pre-HT)	R_s (HT 1)	T_{vis} (HT 1)	R_s (HT 2)	T_{vis} (HT 2)	T_{vis}/R_s
2 (rico en Si)	3,2	69,3	2,3	79,35	2,3	80,16	34,50
3 (rico en Si)	3,2	69,5	2,3	79,69	2,3	79,00	34,64
4 (Si_3N_4)	3,3	69,7	2,4	79,17	2,4	80,16	32,98

- 25 Se puede observar a partir de la tabla anterior que los ejemplos ricos en Si (Ejemplos 2-3) para la capa 4 fueron capaces de conseguir valores de resistencia de lámina inferiores, y proporciones T_{vis}/R_s mayores que el ejemplo estequiométrico (Ejemplo 4).

Ejemplos 5-10 (Diferencias de presiones parciales) (no está de acuerdo con la invención)

Los Ejemplos 5-10 son para ilustrar el sorprendente descubrimiento de que mediante el uso de una presión parcial de gas oxígeno menor (por ejemplo, presión parcial de gas oxígeno) para la capa 7 que incluye óxido de cinc inferior que para la capa 17 que incluye óxido de cinc superior, se consiguieron proporciones T_{vis}/R_s mejoradas (es decir, mayores). Los artículos revestidos de los Ejemplos 5-10 se depositaron de la misma forma que en el Ejemplo 1 anterior, excepto en que en los Ejemplos 5-7 el ajuste de λ se ajustó para la capa 7 que incluye óxido de cinc inferior, y en los Ejemplos 8-10 el ajuste de λ se ajustó para la capa 17 que incluye óxido de cinc superior. Como podrán entender los expertos en la materia, cuanto menor es el ajuste de λ en el revestidor por pulverización iónica, menos metálica es la capa resultante, más oxidada está la capa resultante (cuando el gas oxígeno es el gas en cuestión), y mayor es la presión parcial de gas (por ejemplo, oxígeno) en el revestidor por pulverización iónica para esa cámara. El tratamiento térmico de la Tabla siguiente fue durante aproximadamente 5,4 minutos en un horno a aproximadamente 625 °C. Las proporciones T_{vis}/R_s se tomaron después de HT.

Tabla 9: Ejemplos 5-10

Ej.	λ (capa 7)	λ (capa 17)	R_s (pre-HT)	T_{vis} (pre-HT)	R_s (HT)	T_{vis} (HT)	T_{vis}/R_s
5	179	178	3,23	69,4	2,33	80,11	34,38
6	175	178	3,18	69,5	2,31	80,48	34,84
7	183	178	3,31	69,3	2,44	79,94.	32,76
8	179	179	3,26	69,4	2,32	79,71	34,35
9	179	174	3,28	69,2	2,46	79,86	32,46
10	179	182	3,22	69,8	2,35	80,63	34,31

A partir de la Tabla 9 anterior, se puede observar que, sorprendentemente, se pueden conseguir proporciones T_{vis}/R_s mejores (es decir, mayores) cuando el ajuste de lambda (λ) para la capa 7 que incluye óxido de cinc inferior es menor (por ejemplo, Ejemplo 6) y cuando el ajuste de λ para la capa 17 que incluye óxido de cinc superior es mayor (por ejemplo, Ejemplos 5-8 y 10). De ese modo, se puede observar que las mejores proporciones T_{vis}/R_s se pueden conseguir en el Ejemplo 1 cuando el ajuste de λ para la capa 7 inferior es menor que el de la capa 17 superior. Como se ha explicado anteriormente, un menor ajuste de λ en el revestidor de pulverización iónica se traduce en una mayor presión parcial de oxígeno, y de ese modo en una capa que incluye óxido de cinc más oxidada (menos metálica). En otras palabras, como se muestra en las Tablas 7 y 9 anteriores, los mejores resultados se pueden conseguir cuando la presión parcial de oxígeno es mayor (por ejemplo, al menos un 1 % mayor, más preferentemente al menos un 2 % mayor) para la deposición de la capa 7 que incluye ZnO inferior que para la capa 17 que incluye ZnO superior.

Otro resultado sorprendente asociado a ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención es que los artículos revestidos en el presente documento pueden tener una durabilidad mecánica mejorada en comparación con los artículos revestidos que se describen en el documento de Patente US 2002/0064662. Aunque la razón para la durabilidad mejorada no está clara, se cree que la combinación del nitruro de silicio/óxido de cinc/plata puede ser un factor implicado.

Cualquiera de los artículos revestidos monolíticos mencionados anteriormente se puede usar en una unidad de IG como se muestra en la Figura 2. Por supuesto, cuando cualquiera de los artículos revestidos monolíticos anteriores se acopla a otro u otros sustratos para formar una unidad de IG, la transmisión disminuirá en la unidad de IG resultante. De ese modo, en ciertas realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, las unidades de IG que usan los artículos revestidos en el presente documento pueden tener una transmisión visible de al menos aproximadamente un 60 %, más preferentemente de al menos aproximadamente un 65 %, y lo más preferentemente de al menos aproximadamente un 68 %.

Ciertos términos se usan principalmente en la técnica de 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 de acuerdo con su significado bien conocido. Por ejemplo, como se usa en el presente documento:

La intensidad de luz de longitud de onda visible reflejada, es decir "reflectancia", se define por su porcentaje y se informa como R_xY (es decir, el valor de Y citado posteriormente en la norma ASTM E-308-85), en la que "X" es "G" para el lado del vidrio o "F" para el lado de la película. El "lado del vidrio" (por ejemplo, "G") significa como se ve desde el lado del sustrato de vidrio opuesto a aquel sobre el que reside el revestimiento, mientras que el "lado de la película" (es decir "F") significa como se ve desde el lado del sustrato de vidrio sobre el que reside el revestimiento.

Las características de color se miden y se informan en el presente documento o usando las coordenadas y la escala de CIE LAB a^* , b^* (es decir, el diagrama de CIE a^*b^* , III. CIE-C, observador a 2 grados). Se pueden usar de forma equivalente otras coordenadas similares tales como las que tienen el subíndice "h" que significa el uso convencional

de la escala de Hunter Lab Scale, o III. CIE-C, observador a 10°, o las coordenadas CIE LUV u*v*. Estas escalas se definen en el presente documento de acuerdo con la norma ASTM D-2244-93 "Standard Test Method for Calculation of Color Differences From Instrumentally Measured Color Coordinates" 15/9/93 que se aumenta mediante la norma ASTM E-308-85, Annual Book of ASTM Standards, vol. 06,01 "Standard Method for Computing the Colors of Objects by 10 Using the CIE System" y/o como se informa en IES LIGHTING HANDBOOK 1981 Reference Volume.

Los términos "emitancia" y "transmitancia" se entienden bien en la técnica y se usan en el presente documento de acuerdo con su significado bien conocido. De ese modo, por ejemplo, las expresiones transmitancia de luz visible (TY), transmitancia de radiación infrarroja, y transmitancia de radiación ultravioleta (T_{uv}) se conocen en la técnica. La transmitancia de energía solar total (TS) se usa en el presente documento habitualmente caracterizada como un promedio ponderado de estos valores de 300 a 2500 nm (UV, visible e IR cercano). Con respecto a estas transmitancias, la transmitancia visible (TY), como se informa en el presente documento, se caracteriza por una Fuente de iluminación C CIE estándar, observador a 2 grados, técnica a 380-720 nm; infrarrojo cercano es 720-2500 nm; ultravioleta es 300-380 nm; y solar total es 300-2500 nm. Sin embargo, para los fines de la emitancia se emplea un intervalo infrarrojo particular (es decir, 2500-40.000 nm).

La transmitancia visible se puede medir usando técnicas convencionales conocidas. Por ejemplo, mediante el uso de un espectrofotómetro, tal como un equipo Perkin Elmer Lambda 900 o Hitachi U4001, se obtiene una curva espectral de transmisión. A continuación, la transmisión visible se calcula usando la metodología de la norma ASTM 308/2244-93 mencionada anteriormente. Se puede emplear un número menor de puntos de longitud de onda que los prescritos, si se desea. Otra técnica para medir transmitancia visible es emplear un espectrofotómetro tal como un espectrofotómetro UltraScan XE disponible en el mercado fabricado por Hunter Lab. Este dispositivo mide e informa la transmitancia visible directamente. Como se informa y se mide en el presente documento, la transmitancia visible (es decir, el valor Y del sistema de triestímulo CIE, norma ASTM E-308-85) usa III. C., observador a 2 grados.

Otra expresión que se emplea en el presente documento es "resistencia de lámina". La resistencia de lámina (R_s) es una expresión bien conocida en la técnica y se usa en el presente documento de acuerdo con su significado bien conocido. Aquí se informa en ohmios por unidades cuadradas. Hablando en términos generales, esta expresión se refiere a la resistencia en ohmios para cualquier cuadrado de un sistema de capas sobre un sustrato de vidrio a una corriente eléctrica que pasa a través del sistema de capas. La resistencia de lámina es una indicación de lo bien que la capa o el sistema de capas refleja la energía infrarroja, y de ese modo se usa a menudo junto con la emitancia como medida de esta característica. La "resistencia de lámina" se puede medir de forma conveniente, por ejemplo, mediante el uso de un ohmímetro de sonda de 4 puntos, tal como una sonda de resistividad de 4 puntos desechable con un cabezal Magnetron Instruments Corp., Modelo M-800 producido por Signatone Corp. de Santa Clara, California.

Las expresiones "tratamiento térmico" y "tratar térmicamente", como se usan en el presente documento, significan calentar el artículo a una temperatura suficiente para conseguir el templado, doblado térmico, y/o endurecimiento térmico del artículo que incluye vidrio. Esta definición incluye, por ejemplo, calentar un artículo revestido en una estufa o un horno a una temperatura de al menos aproximadamente 580 o 600 °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.

La expresión "coeficiente de sombra" (SC) es una expresión bien conocida en la técnica y se usa en el presente documento de acuerdo con su significado bien conocido. Se determina de acuerdo con la norma ASHRAE 142 "Standard Method for Determining and Expressing the Heat Transfer and Total Optical Properties of Fenestration Products" de ASHRAE Standards Project Committee, SPC 142, septiembre de 1995. SC se puede obtener dividiendo el coeficiente de ganancia térmica solar (SHGC) por aproximadamente 0,87. De ese modo, se puede usar la siguiente fórmula: $SC = SHGC / 0,87$.

REIVINDICACIONES

1. Artículo revestido y tratado térmicamente que comprende:

- 5 un revestimiento de múltiples capas soportado por un sustrato de vidrio, en donde el revestimiento comprende al menos una capa que comprende plata;
- 10 en donde el artículo revestido tiene una proporción T_{vis}/R_s de al menos 32 después de tratamiento térmico (donde T_{vis} es la transmisión visible (%) y R_s es la resistencia de lámina del revestimiento en unidades de ohmios/cuadrado) y un valor de ΔE^* (reflectante del lado del vidrio y/o del transmisivo) menor o igual a aproximadamente 8 debido al tratamiento térmico;
- 15 en donde una capa que comprende ZnO o $ZnAlO_x$ está situada entre y en contacto con cada una de dichas capas que comprenden plata y una capa que comprende nitruro de silicio, y en donde dicha capa que comprende ZnO o $ZnAlO_x$ y dicha capa que comprende nitruro de silicio están situadas bajo dicha capa que comprende plata, en donde cada capa que comprende nitruro de silicio es no estequiométrica y es rica en Si.
2. El artículo revestido de la reivindicación 1, en donde el artículo revestido se usa en una unidad de ventana de IG.
3. El artículo revestido de la reivindicación 1, en donde el artículo revestido tiene una proporción T_{vis}/R_s de al menos 34 después de tratamiento térmico.
- 20 4. El artículo revestido de la reivindicación 1, en donde el artículo revestido tiene una proporción T_{vis}/R_s de al menos 36 después de tratamiento térmico.
5. El artículo revestido de la reivindicación 1, en donde el artículo revestido tiene una transmisión visible de al menos un 65 %, medida monolíticamente, después de tratamiento térmico.
- 25 6. El artículo revestido de la reivindicación 1, en donde el artículo revestido tiene un valor de ΔE^* (reflectante y/o transmisivo del lado del vidrio) menor o igual a aproximadamente 5 debido al tratamiento térmico.
- 30 7. El artículo revestido de la reivindicación 1, en donde el artículo revestido tiene un valor de ΔE^* (reflectante y/o transmisivo del lado del vidrio) menor o igual a aproximadamente 4 debido al tratamiento térmico.
8. El artículo revestido de la reivindicación 1, en donde el artículo revestido tiene un valor de ΔE^* (reflectante y/o transmisivo del lado del vidrio) menor o igual a aproximadamente 3 debido al tratamiento térmico.
- 35 9. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el donde artículo revestido tiene un valor de ΔE^* (reflectante y/o transmisivo del lado del vidrio) menor o igual a aproximadamente 2,5 debido al tratamiento térmico.
10. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que dicha capa que comprende nitruro de silicio comprende Si_xN_y , donde x/y es de 0,76 a 1,5.
- 40 11. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que dicha capa que comprende nitruro de silicio comprende Si_xN_y , donde x/y es de 0,8 a 1,4.
- 45 12. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que dicha capa que comprende nitruro de silicio comprende Si_xN_y , donde x/y es de 0,85 a 1,2.
13. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que dicha capa que comprende nitruro de silicio tiene un índice de refracción "n" de al menos 2,05.
- 50 14. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que dicha capa que comprende nitruro de silicio tiene un índice de refracción "n" de al menos 2,07.
15. Unidad de ventana de IG que incluye el artículo revestido de la reivindicación 1, en donde la unidad de ventana de IG comprende además otro sustrato de vidrio, en donde la unidad de ventana de IG tiene una transmisión visible de al menos aproximadamente un 65 %.
- 55 16. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que dicho revestimiento comprende, del sustrato de vidrio hacia el exterior:
- 60 una capa que comprende óxido de titanio;
- una capa que comprende nitruro de silicio rico en Si;
- una primera capa de contacto que comprende ZnO o $ZnAlO_x$;
- dicha capa que comprende plata provista encima de y en contacto con dicha primera capa de contacto;
- 65 una capa dieléctrica;
- otra capa que comprende plata; otra capa dieléctrica.

ES 2 685 462 T3

17. El artículo revestido de la reivindicación 16, en el que la capa que comprende óxido de titanio tiene un espesor de 20 a 60 Å, y el artículo revestido tiene un valor Solar Total (TS) de no más de un 40 %.

5 18. El artículo revestido de la reivindicación 1, en el que el revestimiento comprende un revestimiento de baja E de múltiples capas de plata doble.

19. El artículo revestido de la reivindicación 1, en donde el artículo revestido está caracterizado por el siguiente color transmisivo para un ángulo de visión normal, después de tratamiento térmico:

10	a*	-4,5 a +1,0
	b*	-1,0 a +4,0.

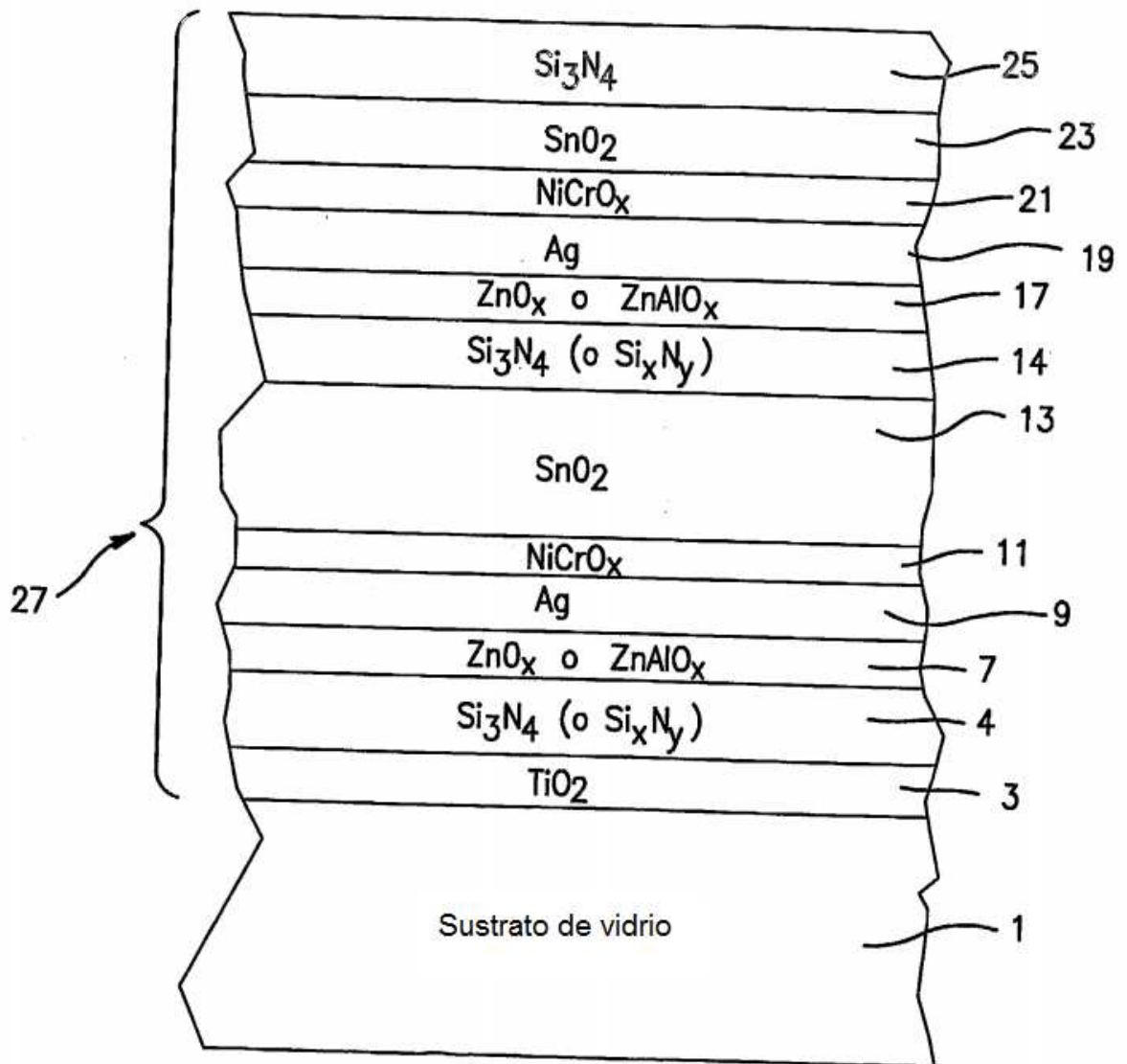


FIG. 1

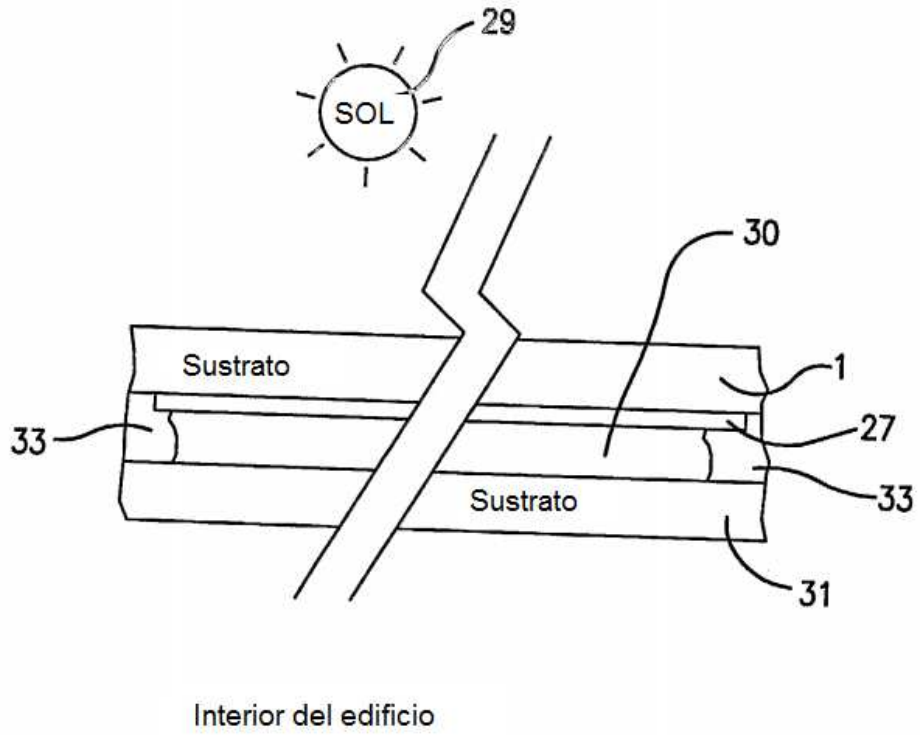


FIG. 2