

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 210**

51 Int. Cl.:

C03C 17/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.04.2005 PCT/US2005/013286**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.12.2005 WO05115940**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2005 E 05749344 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 1742889**

54 Título: **Pila de recubrimiento híbrido**

30 Prioridad:

27.04.2004 US 832600

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

03.06.2019

73 Titular/es:

**VITRO FLAT GLASS LLC (100.0%)
400 Guys Run Road
Cheswick, PA 15024, US**

72 Inventor/es:

THIEL, JAMES P.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 715 210 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

Pila de recubrimiento híbrido

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

10 La presente invención se refiere en general a recubrimientos y artículos recubiertos y, más en particular, a recubrimientos que tienen un recubrimiento de control solar con un recubrimiento superior potenciador de la durabilidad y a artículos recubiertos con el mismo.

2. **Descripción de la tecnología disponible actualmente**

15 Los recubrimientos de control solar son conocidos por controlar la cantidad de radiación solar que pasa dentro de edificios, vehículos y otras estructuras. Estos recubrimientos de control solar pueden bloquear o reflejar longitudes de onda electromagnéticas seleccionadas y pueden ayudar a reducir los costes de calefacción y/o refrigeración.

20 Los recubrimientos de control solar convencionales normalmente incluyen una capa metálica que refleja infrarrojos colocada entre dos capas dieléctricas. Las capas dieléctricas convencionales normalmente incluyen óxidos metálicos. Un recubrimiento superior protector delgado, tal como titania, se deposita sobre la capa dieléctrica más externa para ayudar a proteger las capas subyacentes del daño químico y mecánico. Se desvelan ejemplos de recubrimientos de control solar conocidos en las Patentes de los EE.UU. N.º 4.610.771; 4.716.086; y 4.898.789.

25 Pueden utilizarse sustratos recubiertos, tales como sustratos de vidrio recubiertos con recubrimientos de control solar, en artículos laminados o no laminados. Un ejemplo de un artículo laminado es un parabrisas de automóvil convencional. Un ejemplo de un artículo no laminado es una ventana arquitectónica convencional. Los recubrimientos de control solar conocidos son adecuados para su fin previsto de modificar las propiedades de control solar del artículo recubierto.

30 Sin embargo, los recubrimientos de control solar convencionales pueden ser susceptibles de daños mecánicos o químicos durante la manipulación, incluso con un recubrimiento protector convencional. Si bien sería posible aumentar la durabilidad mecánica y/o química de una pila de recubrimiento de control solar convencional aumentando el espesor del recubrimiento superior protector externo, un aumento en el espesor de este tipo también repercutiría en otros parámetros del artículo recubierto, tales como la reflectancia, la transmitancia o la emisividad del artículo, y podría cambiar significativamente las características de transmisión, las propiedades de rendimiento solar y la estética del artículo recubierto. Esto sería desventajoso, en particular para los artículos de vidrio recubiertos destinados al uso en el campo de la automoción donde las propiedades de control solar, tales como la transmitancia y/o la reflectancia, se controlan para satisfacer las regulaciones gubernamentales. Adicionalmente, aumentar el espesor del recubrimiento superior protector también podría repercutir negativamente en los parámetros de procesamiento del artículo recubierto, tal como repercutir negativamente en los procesos de doblado, recocido, templado o laminado.

45 Se conocen pilas de recubrimiento para fines distintos del control solar. Por ejemplo, las lentes de cámara convencionales incluyen normalmente un recubrimiento antirreflectante compuesto por varias capas de materiales de índice de refracción alto y bajo. Estas capas reducen la reflexión de la luz visible cuando se toman fotografías. Si bien estos recubrimientos de lentes antirreflectantes son adecuados para su fin previsto de reducir la reflexión de la luz visible, no tienen capas metálicas reflectantes de infrarrojos y, por tanto, proporcionan pocas propiedades de control solar o ninguna. Si bien se podría considerar añadir un recubrimiento de lente convencional a una pila de recubrimiento de control solar convencional, una combinación de este tipo no sería factible puesto que la pila de recubrimiento resultante no satisfaría las características de reflexión óptica y/o solar normalmente requeridas para los artículos de control solar, tales como las transparencias automotrices y las transparencias arquitectónicas. El documento EP 464 789 enseña un acristalamiento de baja emisividad con un recubrimiento superior.

50 Por tanto, sería ventajoso proporcionar una pila de recubrimiento que tenga propiedades de control solar, así como una durabilidad potenciada, pero sin repercutir negativamente en las propiedades de control solar y/o estéticas de la pila de recubrimiento.

Sumario de la invención

60 Un recubrimiento comprende un recubrimiento funcional, tal como un recubrimiento de control solar que comprende al menos una capa metálica. Se forma un recubrimiento superior sobre al menos una porción del recubrimiento funcional. El recubrimiento superior comprende una primera capa de recubrimiento superior que tiene un espesor en el intervalo de 0,5 espesores ópticos de un cuarto de onda (QWOT, del inglés *Quarter Wave Optical Thickness*) a 1,5 QWOT con respecto a una longitud de onda de referencia de 550 nm y un primer índice de refracción, y una segunda capa de recubrimiento superior que tiene un espesor en el intervalo de 0,5 QWOT a 1,5 QWOT con

respecto a una longitud de onda de referencia de 550 nm y un segundo índice de refracción diferente del primer índice de refracción. En una realización no limitante, una de entre la primera capa de recubrimiento superior o la segunda capa de recubrimiento superior comprende al menos un óxido metálico seleccionado entre óxidos de aluminio, silicio, itrio, estaño y mezclas de los mismos, y la otra de entre la primera capa de recubrimiento superior o la segunda capa de recubrimiento superior comprende al menos un óxido metálico seleccionado entre óxidos de titanio, circonio, niobio, bismuto, wolframio, cinc, estaño y mezclas de los mismos. El recubrimiento superior puede incluir adicionalmente una tercera capa de recubrimiento superior que tenga un espesor en el intervalo de 0,5 QWOT a 1,5 QWOT. En una realización no limitante, la tercera capa de recubrimiento superior comprende silice.

5
10
15
Otro recubrimiento comprende un recubrimiento funcional, tal como un recubrimiento de control solar que comprende al menos una capa metálica reflectante de infrarrojos. Se forma un recubrimiento superior sobre al menos una porción del recubrimiento funcional. El recubrimiento superior comprende una primera capa de recubrimiento superior depositada sobre al menos una porción del recubrimiento funcional y una segunda capa de recubrimiento superior depositada sobre al menos una porción de la primera capa de recubrimiento superior. El índice de refracción de la primera capa de recubrimiento superior puede diferir del índice de refracción de la segunda capa de recubrimiento superior en un valor en el intervalo de 0,2 a 1.

Un artículo recubierto comprende un sustrato y un recubrimiento como se ha definido anteriormente depositado sobre al menos una porción del sustrato.

20
25
30
Otro artículo recubierto comprende un sustrato y un recubrimiento depositado sobre al menos una porción del sustrato. El recubrimiento comprende: (a) un recubrimiento funcional que comprende una primera capa de óxido metálico, una segunda capa de óxido metálico y una capa metálica reflectante de infrarrojos colocada entre las capas de óxido metálico primera y segunda, y (b) un recubrimiento superior formado sobre el recubrimiento funcional y que comprende una primera capa de recubrimiento superior y una segunda capa de recubrimiento superior, en el que la primera capa de recubrimiento superior tiene un espesor en el intervalo de 0,5 QWOT a 1,5 QWOT con respecto a una longitud de onda de referencia de 550 nm y un primer índice de refracción (i) inferior o igual a 2 o (ii) superior a 2 y la segunda capa de recubrimiento superior tiene un espesor en el intervalo de 0,5 QWOT a 1,5 QWOT con respecto a una longitud de onda de 550 nm y un segundo índice de refracción (i) superior a 2 cuando el primer índice de refracción es inferior o igual a 2 o (ii) inferior o igual a 2 cuando el primer índice de refracción es superior a 2.

Breve descripción de los dibujos

35
40
45
La Fig. 1 es una vista en sección transversal (no a escala) de un artículo monolítico que tiene un recubrimiento híbrido que incorpora características de la invención;
La Fig. 2 es una vista en sección transversal (no a escala) de un artículo laminado que tiene un recubrimiento híbrido que incorpora características de la invención;
La Fig. 3 es un gráfico del porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda (nanómetros) que compara un recubrimiento de una única capa de plata que tiene un recubrimiento superior de la invención con un recubrimiento de una única capa de plata similar sin el recubrimiento superior de la invención; y
La Fig. 4 es un gráfico del porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda (nanómetros) que compara un recubrimiento de doble capa de plata que tiene un recubrimiento superior de la invención con un recubrimiento de doble capa de plata similar sin el recubrimiento superior de la invención.

Descripción de las realizaciones preferidas

50
55
60
65
Como se usan en el presente documento, términos espaciales o direccionales, tales como "interno", "externo", "arriba", "abajo" y similares, se relacionan con la invención como se muestra en las figuras de los dibujos. Sin embargo, ha de entenderse que la invención puede asumir diversas orientaciones alternativas y, en consecuencia, dichos términos no han de considerarse limitantes. En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los valores numéricos establecidos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se buscan obtener mediante la presente invención. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe al menos interpretarse a la luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales. Como se usan en el presente documento, las expresiones "depositado sobre", "aplicado sobre" o "formado sobre" significan depositado, aplicado o formado sobre la superficie, pero no necesariamente en contacto con ella. Por ejemplo, un material "depositado sobre" un sustrato no excluye la presencia de uno o más materiales diferentes de la misma o diferente composición ubicados entre el material depositado y el sustrato. Las expresiones "región visible" o "luz visible" se refieren a la radiación electromagnética que tiene una longitud de onda en el intervalo de 400 nm a 700 nm. Las expresiones "región infrarroja" o "radiación infrarroja" se refieren a la radiación electromagnética que tiene una longitud de onda en el intervalo de más de 700 nm a 100.000 nm. Las expresiones "región ultravioleta" o "radiación ultravioleta" significan energía electromagnética que tiene una longitud de onda en el intervalo de 300 nm a menos de 400 nm. El término "película" se refiere a una región de un recubrimiento que tiene una composición deseada o seleccionada. Una "capa" comprende una o más "películas". Un "recubrimiento" o una "pila de recubrimiento" están compuestos por una o más

"capas". Todos los valores de los espesores ópticos de un cuarto de onda se definen en relación con una longitud de onda de referencia de 550 nm.

5 Un artículo recubierto 10 de ejemplo que incorpora características de la invención se muestra en la Fig. 1. El artículo 10 incluye un sustrato 12 que puede tener al menos una superficie principal. Un recubrimiento híbrido 14 de la invención puede formarse sobre al menos una porción del sustrato 12. En la realización ilustrada en la Fig. 1, el recubrimiento híbrido 14 comprende al menos un recubrimiento funcional 16 formado sobre al menos una porción del sustrato 12, por ejemplo, sobre al menos una porción de una superficie principal, y un recubrimiento superior antirreflectante 18 de la invención formado sobre al menos una porción del recubrimiento funcional 16. El artículo 10 puede ser un artículo monolítico, como se muestra en la Fig. 1 Por "monolítico" se entiende que tiene un único sustrato estructural o capa primaria. Por "capa primaria" se entiende un elemento de soporte primario o estructural. O, como se describirá con respecto a la Fig. 2, la invención puede ponerse en práctica para formar un artículo laminado.

15 En la práctica general de la invención, el sustrato 12 puede ser de cualquier dimensión deseada, por ejemplo, longitud, ancho, forma o espesor, y puede ser de cualquier material deseado que tenga cualquier característica deseada, tal como opaco, translúcido o transparente a luz visible. Por "transparente" se entiende que tiene una transmitancia de luz visible a través del sustrato superior al 0 % y de hasta el 100 %. Por "translúcido" se entiende que permite que la energía electromagnética (por ejemplo, la luz visible) pase a través del sustrato, pero difundiéndose esta energía de manera que los objetos en el lado del sustrato opuesto al espectador no sean claramente visibles. Por "opaco" se entiende que tiene una transmitancia de luz visible inferior al 0,001 %. Los ejemplos de sustratos adecuados incluyen, pero no se limitan a, sustratos plásticos (tales como polímeros acrílicos, tales como poliacrilatos; polialquilmacrilatos, tales como polimetilmetacrilatos, polietilmetacrilatos, polipropilmetacrilatos y similares); poliuretanos; policarbonatos; polialquiltereftalatos, tales como polietilentereftalato (PET), polipropilenoftalatos, polibutilenotereftalatos y similares; polímeros que contienen polisiloxano; o copolímeros de cualquier monómero para preparar éstos o cualquier mezcla de los mismos); sustratos metálicos, tales como, pero no limitados a, acero galvanizado, acero inoxidable y aluminio; sustratos cerámicos; sustratos de azulejos; sustratos de vidrio; sustratos de fibra de vidrio; o mezclas o combinaciones de cualquiera de los anteriores. Por ejemplo, el sustrato puede ser vidrio de sílice-cal-sosa sin tintar convencional, es decir, "vidrio transparente", o puede ser vidrio tintado o coloreado de otro modo, vidrio de borosilicato, vidrio con plomo, vidrio templado, sin templar, recocido o reforzado térmicamente. El vidrio puede ser de cualquier tipo, tal como vidrio flotado convencional o vidrio plano, y puede ser de cualquier composición que tenga propiedades ópticas, por ejemplo, cualquier valor de transmisión de radiación visible, transmisión de radiación ultravioleta, transmisión de radiación infrarroja y/o transmisión de energía solar total. Los vidrios típicos de tipo automotriz pueden tener colores tales como azul, verde, bronce o gris, y los ejemplos no exclusivos de estos vidrios incluyen los vidrios disponibles en el mercado en PPG Industries, Inc. de Pittsburgh, Pensilvania, con los nombres de vidrio Solex®, vidrio Solargreen®, vidrio Solextra® y vidrio VistaGray™. El vidrio puede estar no templado, tratado térmicamente o reforzado térmicamente. Como se usa en el presente documento, la expresión "tratado térmicamente" significa calentado a una temperatura suficiente para doblar o recocer o templar el vidrio. La expresión "reforzado térmicamente" significa recocido, templado o al menos parcialmente templado. Aunque no limitan la invención, se describen ejemplos de vidrio adecuados para la puesta en práctica de la invención en las Patentes de los EE.UU. N.º 4.746.347; 4.792.536; 5.240.886; 5.385.872; y 5.393.593.

45 En una puesta en práctica particular de la invención, el sustrato 12 es o comprende vidrio, tal como, pero no limitado a, una lámina de vidrio, tal como una lámina de vidrio plano o vidrio de ventana. Para las transparencias automotrices convencionales, un sustrato de vidrio puede tener normalmente un espesor de hasta 10 mm, por ejemplo, en el intervalo de 1 mm a 10 mm de espesor, por ejemplo, menos de 10 mm de espesor, por ejemplo, de 1 mm a 5 mm de espesor, por ejemplo, de 1,5 mm a 2,5 mm, por ejemplo, de 1,6 mm a 2,3 mm. El sustrato 12 puede ser un sustrato plano o puede conformarse, doblarse o curvarse. Por la expresión "sustrato plano" se entiende un sustrato que se encuentra principalmente en un único plano geométrico, por ejemplo, tal como una pieza de vidrio plano producida mediante un proceso convencional de vidrio flotado. Por "conformado" o "doblado" se entiende un sustrato que no es plano.

55 Como se ha descrito anteriormente, un recubrimiento funcional 16 puede formarse sobre al menos una porción del sustrato 12. Por "recubrimiento funcional" se entiende un recubrimiento que modifica una o más propiedades físicas u ópticas del sustrato sobre el cual se deposita, por ejemplo, propiedades ópticas, térmicas, químicas o mecánicas, y no tiene por objeto ser retirado completamente del sustrato durante el procesamiento posterior. El recubrimiento funcional 16 puede tener una o más películas o capas de recubrimiento funcional de la misma o diferente composición o funcionalidad.

60 El recubrimiento funcional 16 puede ser, por ejemplo, un recubrimiento eléctricamente conductor utilizado para fabricar ventanas calefactables, tal como se desvela en las Patentes de los EE.UU. N.º 5.653.903 y 5.028.759, o un recubrimiento de una única película o múltiples películas utilizado como antena. Análogamente, el recubrimiento funcional 16 puede ser un recubrimiento de control solar. Como se usan en el presente documento, las expresiones "recubrimiento de control solar" y/o "recubrimiento de baja emisividad" se refieren a un recubrimiento compuesto por una o más capas o películas que afectan a las propiedades solares del artículo recubierto, tales como, pero no

limitadas a, el coeficiente de sombra y/o la cantidad de radiación solar, por ejemplo, radiación visible, infrarroja (IR) o ultravioleta (UV), reflejada y/o que pasa a través del artículo recubierto 10. Un recubrimiento de control solar puede bloquear, absorber o filtrar porciones seleccionadas del espectro solar, tales como, pero no limitadas a, los espectros IR, UV y/o visible. Se encuentran ejemplos de recubrimientos de control solar que pueden usarse en la
 5 puesta en práctica de la invención en, sin limitación, las Patentes de los EE.UU. N.º 4.898.789; 5.821.001; 4.716.086; 4.610.771; 4.902.580; 4.716.086; 4.806.220; 4.898.790; 4.834.857; 4.948.677; 5.059.295 y 5.028.759, y también en la Solicitud de Patente de los EE.UU. con los números de serie 09/058.440 y 60/355.912.

Como apreciarán los expertos en la materia, el recubrimiento funcional 16 puede afectar a la emisividad del artículo
 10 recubierto, es decir, puede ser un recubrimiento de baja emisividad. Un recubrimiento de baja emisividad permite que la energía de longitud de onda corta, por ejemplo, la energía visible o ultravioleta, se transmita a través del recubrimiento, pero refleja la energía de longitud de onda más larga, tal como la energía infrarroja. Por "baja emisividad" se entiende una emisividad inferior a 0,4, tal como inferior a 0,3, tal como inferior a 0,2, tal como inferior a 0,1, tal como inferior o igual a 0,05. Cuanto menor es la emisividad, más energía de longitud de onda infrarroja se refleja. Se encuentran ejemplos no limitantes de recubrimientos de baja emisividad en las Patentes de los EE.UU.
 15 N.º 4.952.423 y 4.504.109 y en la Referencia Británica GB 2.302.102.

El recubrimiento funcional 16 incluye una o más películas de recubrimiento antirreflectante que comprenden
 20 materiales dieléctricos, que son óxidos metálicos, óxidos de aleaciones metálicas u óxidos metálicos dopados y/o aleaciones metálicas dopadas que son transparentes a la luz visible. El recubrimiento funcional 16 también incluye una o más películas reflectantes de infrarrojos que comprenden un metal reflectante, por ejemplo, un metal noble tal como oro, cobre o plata, o combinaciones o aleaciones de los mismos, y puede comprender adicionalmente una o más películas de imprimación o películas de barrera, tales como como titanio, níquel, cromo, aleación de níquel-
 25 cromo, niobio, circonio u otras imprimaciones conocidas en la técnica, ubicadas sobre y/o debajo de la capa o las capas reflectantes metálicas. Existen ejemplos de recubrimientos funcionales 16 adecuados para su uso con la invención disponibles en el mercado en PPG Industries, Inc. de Pittsburgh, Pensilvania, como las familias de recubrimientos SUNGATE® y SOLARBAN®.

En una puesta en práctica, el recubrimiento funcional 16 puede incluir una o más unidades de recubrimiento 26
 30 como se muestra en la Fig. 1. La unidad o unidades de recubrimiento 26 pueden comprender una primera capa dieléctrica 28, una capa metálica reflectante de infrarrojos 30, una capa de imprimación 32 y una segunda capa dieléctrica 34. La primera y/o la segunda capa dieléctrica 28, 34 y la capa metálica reflectante 30 pueden ser de cualquiera de los materiales generales descritos anteriormente y pueden tener cualquier espesor deseado. El recubrimiento funcional 16 puede incluir una unidad de recubrimiento 26 o puede incluir una pluralidad de unidades
 35 de recubrimiento 26 formadas sobre el sustrato 12.

El recubrimiento funcional 16 puede depositarse sobre el sustrato 12 mediante cualquier método convencional, tal
 como procesos convencionales de deposición física de vapor (DFV) o deposición química de vapor (DQV). Los procesos de deposición adecuados incluyen, pero no se limitan a, pirólisis por pulverización, sol-gel, evaporación por haz de electrones o pulverización catódica al vacío tal como la deposición de vapor por pulverización magnetronica (DVPM). En una realización, el recubrimiento funcional 16 puede depositarse mediante DVPM. Un experto en la
 40 materia habitual entenderá bien los ejemplos de dispositivos y métodos de recubrimiento por DVPM y se describen, por ejemplo, en las Patentes de los EE.UU. N.º 4.379.040; 4.861.669; 4.898.789; 4.898.790; 4.900.633; 4.920.006; 4.938.857; 5.328.768; y 5.492.750.

Ambas capas dieléctricas 28 y 34 comprenden una o más películas de materiales dieléctricos, limitadas a óxidos
 metálicos u óxidos de aleaciones metálicas. Las capas dieléctricas pueden ser transparentes a la luz visible. Los ejemplos de óxidos metálicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, óxidos de titanio, hafnio, circonio, niobio, cinc, bismuto, plomo, indio, estaño y mezclas de los mismos. Estos óxidos metálicos pueden tener pequeñas
 50 cantidades de otros materiales (por ejemplo, dopantes), tales como manganeso en óxido de bismuto, óxido de indio-estaño, etc. Adicionalmente, pueden usarse óxidos de aleaciones metálicas o mezclas de metales, tales como óxidos que contienen cinc y estaño (por ejemplo, estannato de cinc), óxidos de aleaciones de indio-estaño, nitruros de silicio, nitruros de silicio y aluminio, oxinitruros o nitruros de aluminio. Además, pueden usarse óxidos metálicos dopados u óxidos de aleaciones metálicas dopados, tales como, pero no limitados a, óxidos de estaño dopados con indio u óxidos de silicio dopados con níquel o boro u óxidos de cinc dopados con estaño. Las capas dieléctricas 28,
 55 34 pueden ser películas sustancialmente monofásicas, tales como una película de óxido de aleación metálica, por ejemplo, estannato de cinc, o pueden ser una mezcla de fases compuestas de óxidos de cinc y estaño, o pueden estar compuestas por una pluralidad de películas de óxido metálico, tales como pero no limitadas a las desveladas en las Patentes de los EE.UU. N.º 5.821.001; 4.898.789; y 4.898.790 o pueden ser películas de óxido metálico
 60 dopado o películas de óxidos de aleaciones metálicas dopados.

En una realización, la primera capa dieléctrica 28 puede tener un espesor total inferior o igual a 500 Å, por ejemplo,
 inferior o igual a 400 Å, por ejemplo, inferior o igual a 280 Å. Por ejemplo, la película de óxido de aleación metálica
 65 28 puede tener un espesor en el intervalo de 100 Å a 500 Å, tal como de 150 Å a 400 Å, por ejemplo, de 200 Å a 400 Å. La capa reflectante 30 es un metal reflectante de IR, tal como, pero no limitado a, oro, cobre, plata o mezclas, aleaciones o combinaciones de los mismos, y pueden tener un espesor en el intervalo de 50 Å a 200 Å, tal como de

- 75 Å a 150 Å, por ejemplo, 100 Å. En una realización particular de la invención, la capa reflectante de IR 30 comprende plata. Las películas de óxido de aleación metálica 28, 34 pueden incluir cada una un óxido de aleación de cinc/estaño. La aleación de cinc/estaño puede comprender cinc y estaño en proporciones del 10 % en peso al 90 % en peso de cinc y del 90 % en peso al 10 % en peso de estaño. Un óxido de aleación metálica adecuado para su uso en la invención es el estannato de cinc. Por "estannato de cinc" se entiende una composición de $Zn_xSn_{1-x}O_{2-x}$ (Fórmula 1), donde x varía en el intervalo de más de 0 a menos de 1. Por ejemplo, el número x puede ser superior a 0 y puede ser cualquier fracción o decimal entre más de 0 y hasta el número 1. Por ejemplo, cuando $x = 2/3$, la Fórmula 1 es $Zn_{2/3}Sn_{1/3}O_{4/3}$, que se describe más habitualmente como " Zn_2SnO_4 ". Una película que contiene estannato de cinc tiene una o más de las formas de la Fórmula 1 en una cantidad predominante en la película. La película de óxido metálico puede incluir una película que contiene cinc, tal como óxido de cinc. La película de óxido de cinc puede incluir otros materiales para mejorar las características de pulverización catódica del cátodo asociado, por ejemplo, el óxido de cinc puede contener del 0 al 20 % en peso de estaño, por ejemplo, del 0 al 15 % en peso de estaño, por ejemplo, del 0 al 10 % en peso de estaño.
- 15 La película de imprimación 32 puede ser un material de captura de oxígeno, tal como titanio, que puede ser protector durante el proceso de deposición para evitar la degradación u oxidación de la capa reflectante 30 durante un proceso de pulverización catódica. El material de captura de oxígeno puede elegirse para que se oxide antes que el material de la capa reflectante 30.
- 20 El recubrimiento híbrido 14 incluye adicionalmente un recubrimiento protector o recubrimiento superior 18 para ayudar a proporcionar protección contra el ataque mecánico y químico. Para el artículo monolítico 10 que se muestra en la Fig. 1, el recubrimiento superior 18 incluye una primera capa de recubrimiento superior 40, una segunda capa de recubrimiento superior 42 y una tercera capa de recubrimiento superior 44. Por tanto, a diferencia de los recubrimientos superiores protectores convencionales que son, normalmente, una película delgada de un solo componente, el recubrimiento superior 18 de la invención es una estructura de múltiples capas. Sin embargo, a diferencia de los recubrimientos de lentes convencionales, el recubrimiento superior 18 tiene muchas menos capas.

En una realización, la primera capa de recubrimiento superior 40 puede tener un índice de refracción bajo, la segunda capa de recubrimiento superior 42 puede tener un índice de refracción alto y la tercera capa de recubrimiento superior 44 puede tener un índice de refracción bajo. Por "índice de refracción bajo" se entiende un material que tiene un índice de refracción inferior al del material de "índice de refracción alto". Es decir, los términos "bajo" y "alto" pueden ser términos relativos con respecto a los materiales elegidos para las capas de recubrimiento superior. Por ejemplo, pero no para que se considere limitante, el material de "índice de refracción bajo" puede tener un índice de refracción de 2 o menos. Los ejemplos de algunos materiales adecuados incluyen, pero no se limitan a, óxidos que comprenden aluminio, silicio, itrio, estaño o mezclas o combinaciones de los mismos. El material de "índice de refracción alto" tiene un índice de refracción superior al del material de índice de refracción bajo. Por ejemplo, el material de índice de refracción alto puede tener un índice de refracción superior a 2. Los ejemplos de algunos materiales adecuados incluyen, pero no se limitan a, óxidos que comprenden titanio, circonio, niobio, bismuto, wolframio, cinc, estaño o mezclas o combinaciones de los mismos. En una realización no limitante, la primera capa de recubrimiento superior 40 comprende sílice, la segunda capa de recubrimiento superior 42 comprende óxido de cinc y la tercera capa de recubrimiento superior 44 comprende sílice. Como se ha descrito anteriormente, algunas de las capas de recubrimiento superior pueden incluir pequeñas cantidades de otros materiales, por ejemplo, dopantes, por ejemplo, proporcionados para aumentar la conductividad del cátodo desde el que se depositan. Estos otros materiales pueden incluir uno o más de aluminio, silicio y/o estaño, solo por nombrar algunos. Los materiales de índice alto y bajo adyacentes tienen una diferencia de índices de refracción de al menos 0,2. Por "diferencia de índices de refracción" se entiende la diferencia entre los índices de refracción de dos capas de recubrimiento superior adyacentes. La diferencia de índices de refracción está en el intervalo de 0,2 a 1, tal como de 0,2 a 0,6, tal como como de 0,4. Como alternativa, la primera capa de recubrimiento superior 40 puede comprender un material de índice de refracción alto, el segundo recubrimiento superior 42 puede comprender un material de índice de refracción bajo y la tercera capa de recubrimiento superior 44 opcional puede comprender un material de índice de refracción alto.

Una o más de las capas de recubrimiento superior pueden incluir un dopante para aumentar la conductividad del cátodo desde el que se depositan. Por ejemplo, una o más de las capas de recubrimiento superior pueden comprender sílice dopada con aluminio, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 25 % en peso de aluminio, tal como del 5 % en peso al 20 % en peso de aluminio, tal como del 10 % en peso al 20 % en peso de aluminio, tal como el 10 % en peso de aluminio. Como un ejemplo no limitante adicional, una o más de las capas de recubrimiento superior pueden comprender óxido de cinc dopado con estaño, por ejemplo, del 1 % en peso al 15 % en peso de estaño, tal como del 2 % en peso al 10 % en peso de estaño, tal como el 5 % en peso de estaño.

Las capas superiores 40, 42 y 44 tienen un espesor como se indica en las reivindicaciones. Sin embargo, en una realización particular, la primera capa de recubrimiento superior 40 y la segunda capa de recubrimiento superior 42 pueden tener un espesor de aproximadamente 1 espesor óptico de un cuarto de onda (es decir, 1 QWOT) con respecto a una longitud de onda de referencia de 550 nanómetros y la tercera capa de recubrimiento superior 44 puede tener un QWOT inferior a 1. Como apreciará un experto en la materia y como se usa en el presente documento, el "espesor óptico" de un material se define como el espesor del material dividido por el índice de

refracción del material. Por tanto, el espesor óptico de un cuarto de onda (QWOT) de un material con un índice de refracción de 2 con respecto a una longitud de onda de referencia de 550 nm sería de $0,25 \times (550 \text{ nm} \div 2)$, lo que equivale a 68,75 nm. Como otro ejemplo, 0,33 QWOT de un material con un índice de refracción de 1,75 con respecto a una longitud de onda de referencia de 550 nm sería equivalente a $0,33 \times [0,25 \times (550 \text{ nm} \div 1,75)]$ o 25,93 nm. Por el contrario, un material con un índice de refracción de 2,2 y un espesor de 50 nm sería equivalente a $[(50 \text{ nm} \div 550 \text{ nm}) \times 2,2] \div 0,25$ o 0,8 QWOT basado en una longitud de onda de 550 nm. Como se apreciará, aunque el espesor óptico de un cuarto de onda de dos materiales puede ser el mismo, el espesor físico real de las capas puede ser diferente debido a los diferentes índices de refracción de los materiales. En el siguiente análisis, los valores de QWOT son aquellos definidos con respecto a una longitud de onda de referencia de 550 nm.

En otra realización, la primera capa de recubrimiento superior 40 puede tener un QWOT en el intervalo de 0,5 a 1, tal como de 0,5 a 0,6. La segunda capa de recubrimiento superior 42 puede tener un QWOT en el intervalo de 0,5 a 1,5, tal como de 1 a 1,5, tal como de 1,2 a 1,4. La tercera capa de recubrimiento superior 44 puede tener un QWOT en el intervalo de 0,5 a 1, tal como de 0,6 a 0,8.

En una realización particular, el recubrimiento híbrido 14 puede incluir un recubrimiento funcional 16 que tenga una primera capa dieléctrica 28 que comprenda una primera película que comprenda una aleación de cinc y estaño, por ejemplo, estannato de cinc, que tenga un QWOT en el intervalo de 0,1 a 1, tal como de 0,2 a 0,7. La primera capa dieléctrica 28 también puede incluir una segunda película formada sobre la primera película. En una realización, la segunda película comprende óxido de cinc. Aunque no es necesario, la segunda película de óxido de cinc puede doparse con otro material, tal como del 1 % en peso al 10 % en peso de estaño, tal como del 2 % en peso al 7 % en peso de estaño, tal como el 5 % en peso de estaño. La segunda película puede tener un QWOT en el intervalo de 0,01 a 1, tal como de 0,05 a 0,5, tal como de 0,1 a 0,15. La capa reflectante de IR 30 comprende plata y puede tener un espesor en el intervalo de 0,005 QWOT a 0,1 QWOT, tal como de 0,007 QWOT a 0,03 QWOT, tal como de 0,01 QWOT a 0,015 QWOT, tal como de 0,0125 QWOT. La imprimación 32 puede ser titanía y puede tener un espesor en el intervalo de 0,01 QWOT a 0,06 QWOT, tal como de 0,02 QWOT a 0,04 QWOT, tal como de 0,03 QWOT. La segunda capa dieléctrica 34 puede incluir una primera película que comprenda óxido de cinc dopado con estaño, tal como del 1 % en peso al 10 % en peso de estaño, tal como del 2 % en peso al 7 % en peso de estaño, tal como del 5 % en peso de estaño. La primera película puede tener un espesor en el intervalo de 0,05 QWOT a 0,5 QWOT, tal como de 0,1 QWOT a 0,15 QWOT. Puede formarse una segunda película dieléctrica sobre la primera película. La segunda película puede comprender una aleación de cinc-estaño, tal como estannato de cinc y puede tener un espesor en el intervalo de 0,1 a 1,5 QWOT, tal como de 0,2 a 1 QWOT.

El ejemplo de recubrimiento híbrido 14 incluye adicionalmente un recubrimiento superior 18 que tiene una primera capa de recubrimiento superior que comprende sílice que tiene un espesor en el intervalo de 0,5 QWOT a 1,5 QWOT, tal como de 0,8 QWOT a 1,3 QWOT, tal como de 0,9 QWOT a 1,2 QWOT, tal como de 1 QWOT. La segunda capa de recubrimiento superior 42 puede comprender óxido de estaño y puede tener un espesor en el intervalo de 0,05 QWOT a 1,5 QWOT, tal como de 0,08 QWOT a 1,3 QWOT, tal como de 0,09 QWOT a 1,2 QWOT, tal como de 1 QWOT. La tercera capa de recubrimiento superior 44 puede comprender sílice y puede tener un espesor en el intervalo de 0,1 QWOT a 1 QWOT, tal como de 0,2 QWOT a 0,9 QWOT, tal como de 0,3 QWOT a 0,8 QWOT, tal como de 0,4 QWOT a 0,8 QWOT, tal como de 0,5 QWOT a 0,8 QWOT, tal como de 0,6 QWOT a 0,8 QWOT, tal como de 0,7 QWOT.

En la figura 2 se muestra un artículo laminado 50. En el artículo laminado 50, el sustrato recubierto 12 puede laminarse a otro sustrato 52 mediante una capa adhesiva 54 convencional. El sustrato 52 puede ser de cualquiera de los materiales descritos anteriormente con respecto al sustrato 12 y puede ser igual o diferente al sustrato 12. La capa adhesiva 54 puede incluir uno o más materiales plásticos o poliméricos, tales como polivinil butiral, cloruro de polivinilo plastificado o materiales termoplásticos de múltiples capas que incluyen tereftalato de polietileno. Se describen materiales adhesivos adecuados en las Patentes de los EE.UU. N.º 4.287.107 y 3.762.988. Para fines automotrices, la capa adhesiva 54 es normalmente polivinil butiral que tiene un espesor en el intervalo de 0,5 mm a 1 mm. El recubrimiento funcional 16 puede ser el mismo que se ha descrito anteriormente. Sin embargo, la capa de recubrimiento superior 44 más externa (que se muestra en la Figura 1) puede eliminarse para el artículo laminado 50.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, que no ha de considerarse que limiten la invención a los detalles específicamente descritos.

EJEMPLO 1

Este Ejemplo ilustra la reflectividad solar de un recubrimiento de control solar de una única capa de plata con un recubrimiento superior de la invención y sin un recubrimiento superior de la invención.

La Tabla 1 muestra la estructura de capas de un recubrimiento de control solar que tiene una única capa reflectante de infrarrojos de plata. La primera capa dieléctrica comprende dos películas dieléctricas (1 y 2). La primera película dieléctrica (película 1) comprende estannato de cinc, mientras que la segunda película dieléctrica (película 2) comprende un óxido de cinc dopado con estaño. El estaño se debe al hecho de que el cátodo de pulverización

catódica desde el que se deposita la capa incluye algo de estaño para mejorar las características de pulverización catódica del cátodo de cinc. Por tanto, mientras que la segunda película dieléctrica es principalmente óxido de cinc, también puede haber presente algo de estaño del cátodo, tal como incorporado en la estructura de óxido de cinc o como óxido de estaño. La segunda capa dieléctrica comprende dos películas dieléctricas (5 y 6). La primera película dieléctrica (película 5) comprende un óxido de cinc dopado con estaño, mientras que la segunda película dieléctrica (película 6) comprende estannato de cinc.

Tabla 1

Película	Material	Espesor (nm)	QWOT
1	Zn ₂ SnO ₄	41,67	0,62341
2	Sn:ZnO ₄	8,00	0,11514
3	Ag	9,42	0,00792
4	TiO ₂	2,00	0,03577
5	Sn:ZnO ₄	8,00	0,11514
6	Zn ₂ SnO ₄	26,79	0,4008

La Tabla 2 muestra la estructura de un recubrimiento similar, pero también incorpora un recubrimiento superior (películas 7, 8 y 9) de la invención. El recubrimiento superior comprende una primera capa de recubrimiento superior de sílice que también incluye una pequeña porción de alúmina. La alúmina está presente debido a la presencia de aluminio en el objetivo de pulverización catódica de silicio. La segunda capa de recubrimiento superior comprende óxido de cinc con una pequeña porción de estaño. La tercera capa de recubrimiento superior comprende sílice con una pequeña porción de alúmina.

Tabla 2

Película	Material	Espesor (nm)	QWOT
1	Zn ₂ SnO ₄	41,67	0,62341
2	Sn:ZnO ₄	8,00	0,11514
3	Ag	9,42	0,00792
4	TiO ₂	2,00	0,03577
5	Sn:ZnO ₄	8,00	0,11514
6	Zn ₂ SnO ₄	26,79	0,4008
7	Si _{0,85} Al _{0,15} O _{1,925}	89,92	0,97174
8	Sn:ZnO ₄	91,13	1,36336
9	Si _{0,85} Al _{0,15} O _{1,925}	63,65	0,68785

La Fig. 3 muestra el porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda para el recubrimiento de la Tabla 1 (curva 80) y de la Tabla 2 (curva 82). Los valores de reflectancia que se muestran en la Fig. 3 se calcularon usando el software FilmStar DESIGN disponible en el mercado en FTG Software Associates de Princeton, Nueva Jersey. Como se muestra en la Fig. 3, el recubrimiento híbrido de la curva 82 tiene una reflectancia solar sustancialmente mejor en la región del infrarrojo cercano del espectro que el recubrimiento de la curva 80 sin el recubrimiento superior de la invención. El recubrimiento híbrido proporciona una región de reflectancia de infrarrojos solares potenciada en la región del infrarrojo solar cercano adyacente a la región visible del espectro electromagnético. Una región reflectante de infrarrojos potenciada de este tipo no se esperaría simplemente por la adición de un recubrimiento superior de múltiples capas. Por tanto, la utilización de un recubrimiento superior que tiene materiales de índice de refracción alto y bajo de acuerdo con la presente invención parece mejorar el rendimiento del control solar en comparación con un recubrimiento funcional similar sin el recubrimiento superior. Adicionalmente, es de esperar que el recubrimiento superior de la invención proporcione una durabilidad mecánica y/o química mejorada en comparación con recubrimientos de titanía más delgados convencionales de la técnica conocida.

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra los efectos de un recubrimiento superior sobre la invención de un recubrimiento funcional que tiene dos capas metálicas reflectantes de infrarrojos de plata.

En la Tabla 3 se expone una pila de recubrimiento que tiene dos capas de plata reflectantes de infrarrojos.

Tabla 3

Película	Material	Espesor (nm)	QWOT
1	Zn ₂ SnO ₄	31,79	0,4756
2	Sn:ZnO ₄	8,00	0,11514
3	Ag	8,91	0,00749
4	TiO ₂	2,00	0,03577
5	Sn:ZnO ₄	8,00	0,11514
6	Zn ₂ SnO ₄	60,85	0,91036
7	Zn _{0,95} Sn _{0,05} O _{1,05}	8,00	0,11514
8	Ag	10,95	0,00921
9	TiO ₂	2,00	0,03577
10	Sn:ZnO ₄	8,00	0,11514
11	Zn ₂ SnO ₄	32,55	0,48697

En la Tabla 4 se muestra un recubrimiento similar que tiene un recubrimiento superior de la invención.

5

Tabla 4

Película	Material	Espesor (nm)	QWOT
1	Zn ₂ SnO ₄	18,04	0,26989
2	Sn:ZnO ₄	8,00	0,11514
3	Ag	8,91	0,00749
4	TiO ₂	2,00	0,03577
5	Sn:ZnO ₄	8,00	0,11514
6	Zn ₂ SnO ₄	54,22	0,81117
7	Sn:ZnO ₄	8,00	0,11514
8	Ag	10,95	0,00921
9	TiO ₂	2,00	0,03577
10	Sn:ZnO ₄	8,00	0,11514
11	Zn ₂ SnO ₄	26,61	0,3981
12	Si _{0,85} Al _{0,15} O _{1,925}	51,85	0,56033
13	Sn:ZnO ₄	89,22	1,33479
14	Si _{0,85} Al _{0,15} O _{1,925}	69,68	0,75301

En ambos recubrimientos, el espesor de las capas dieléctricas se ha ajustado para producir una película que tiene un color reflejado de $L^* = 25,85$, $a^* = -1,00$ y $b^* = -2,00$.

- 10 La reflectividad solar de los recubrimientos que se muestran en las Tablas 3 y 4 se representa en la Fig. 4. Como puede observarse en la figura, el recubrimiento con el recubrimiento superior de la invención (curva 84) muestra una reflectividad solar mejorada en la región del infrarrojo cercano en comparación con el recubrimiento sin el recubrimiento superior de la invención (curva 86).
- 15 Los expertos en la materia apreciarán fácilmente que pueden hacerse modificaciones a la invención sin apartarse de los conceptos desvelados en la descripción anterior. En consecuencia, las realizaciones particulares descritas en detalle en el presente documento son solo ilustrativas y no limitan el alcance de la invención, que ha de darse a la totalidad de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo recubierto, que comprende:

- 5 un sustrato (12), y
un recubrimiento (14) depositado sobre al menos una porción del sustrato, comprendiendo el recubrimiento:
- un recubrimiento funcional (16) que comprende:
- 10 una primera capa dieléctrica de óxido metálico (28);
una segunda capa dieléctrica de óxido metálico (34), y
una capa metálica reflectante de infrarrojos (30) situada entre las capas dieléctricas primera y segunda de óxido metálico (28,34); y
- 15 un recubrimiento superior (18) formado sobre al menos una porción del recubrimiento funcional (16), comprendiendo el recubrimiento superior:
- una primera capa de recubrimiento superior (40) que tiene un espesor en el intervalo de 0,5 espesores ópticos de un cuarto de onda (QWOT) a 1,5 QWOT con respecto a una longitud de onda de 550 nanómetros (nm) y un primer índice de refracción (i) inferior o igual a 2 o (ii) superior a 2;
- 20 una segunda capa de recubrimiento superior (42) que tiene un espesor en el intervalo de 0,5 QWOT a 1,5 QWOT con respecto a una longitud de onda de 550 nm y que tiene un segundo índice de refracción (i) superior a 2 cuando el primer índice de refracción es inferior o igual a 2 o (ii) inferior o igual a 2 cuando el primer índice de refracción es superior a 2; y
- 25 opcionalmente, una tercera capa de recubrimiento superior (44) que tiene un espesor en el intervalo de 0,5 QWOT a 1 QWOT con respecto a una longitud de onda de 550 nm y un tercer índice de refracción (i) inferior o igual a 2 cuando el segundo índice de refracción es superior a 2 o (ii) superior a 2 cuando el segundo índice de refracción es inferior o igual a 2, en donde los materiales de índice de refracción alto y bajo adyacentes tienen una diferencia de índices de refracción en el intervalo de 0,2 a 1.
- 30
2. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa metálica incluye al menos uno de entre oro, cobre, plata o mezclas, aleaciones o combinaciones que incluyan al menos uno de los mismos.
3. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el material de índice de refracción bajo comprende al menos un óxido metálico seleccionado entre óxidos de aluminio, silicio, itrio, estaño y mezclas de los mismos.
- 35
4. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el material de índice de refracción alto comprende al menos un óxido metálico seleccionado entre óxidos de titanio, circonio, niobio, bismuto, wolframio, cinc, estaño y mezclas de los mismos.
- 40
5. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la primera capa dieléctrica de óxido metálico comprende al menos un óxido de cinc, estaño, o aleaciones o mezclas de los mismos, la segunda capa dieléctrica de óxido metálico comprende al menos un óxido de cinc, estaño, o aleaciones o mezclas de los mismos, la capa metálica comprende plata, el material de índice de refracción bajo comprende al menos un óxido metálico seleccionado entre
- 45 óxidos de aluminio, silicio, itrio, estaño y mezclas de los mismos, y el material de índice de refracción alto comprende al menos un óxido metálico seleccionado entre óxidos de titanio, circonio, niobio, bismuto, wolframio, cinc, estaño y mezclas de los mismos.
6. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la tercera capa de recubrimiento superior opcional comprende dióxido de silicio.
- 50
7. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la diferencia de índices de refracción está en el intervalo de 0,2 a 0,6.
8. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la primera capa de recubrimiento superior tiene un índice de refracción bajo y la segunda capa de recubrimiento superior tiene un índice de refracción alto.
- 55
9. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la primera capa de recubrimiento superior tiene un índice de refracción alto y la segunda capa de recubrimiento superior tiene un índice de refracción bajo.
- 60
10. El artículo recubierto de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un segundo sustrato laminado al primer sustrato.
11. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que
- 65

ES 2 715 210 T3

el material de índice de refracción bajo incluye al menos un óxido que comprende Al, Si, Y, Sn o mezclas de los mismos y el material de índice de refracción alto incluye al menos un óxido que comprende Ti, Zr, Nb, Bi, W, Zn, Sn o mezclas de los mismos.

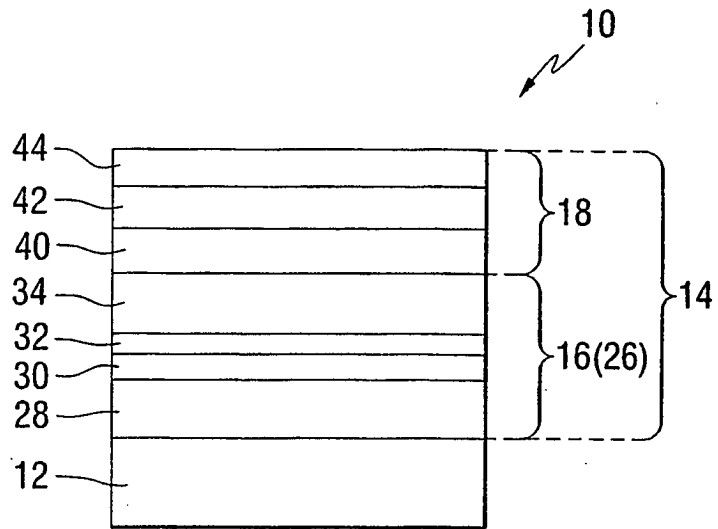


FIG. 1

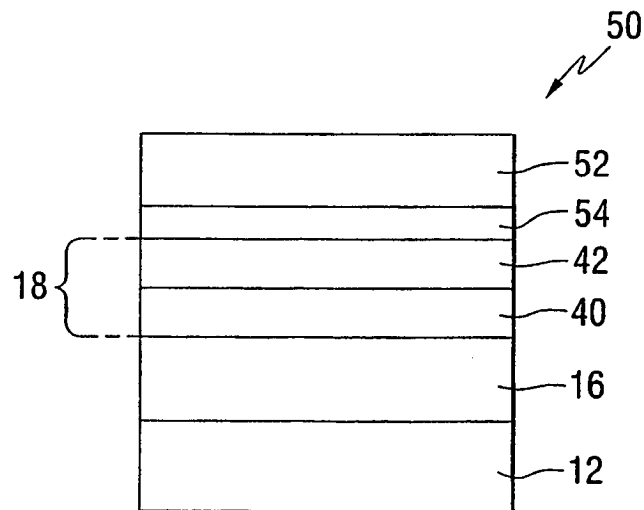


FIG. 2

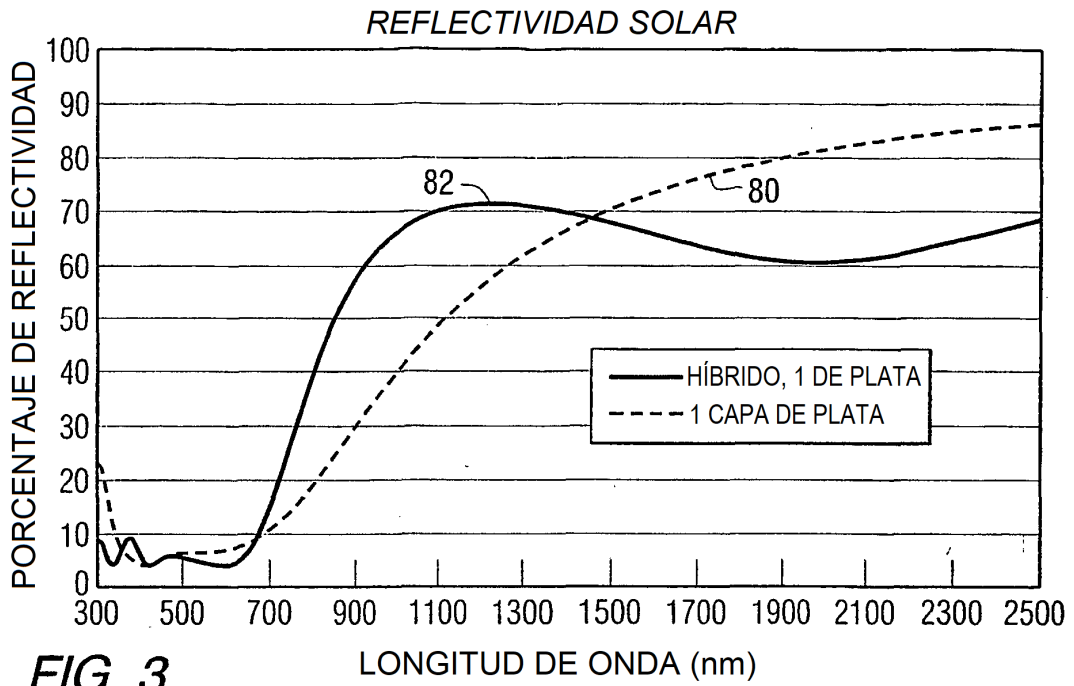


FIG. 3

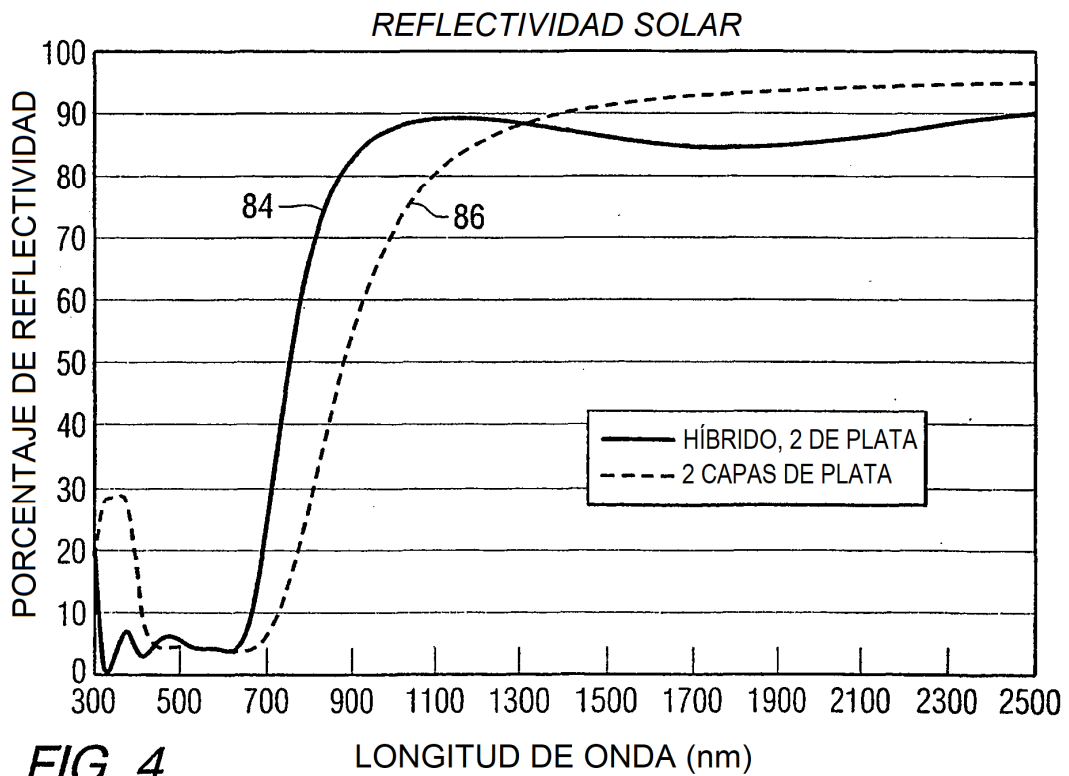


FIG. 4