

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 382**

51 Int. Cl.:

C03C 17/34 (2006.01)

C03C 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2008 PCT/US2008/005266**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2008 WO08143756**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2008 E 08743232 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 2146937**

54 Título: **Método de fabricación de un artículo recubierto tratado con calor utilizando recubrimiento de diamond-like carbón (Carbono de tipo diamante - DLC) y película protectora**

30 Prioridad:

17.05.2007 US 798920

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

24.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PETRMICHL, RUDOLPH, HUGO;
WANG, JIANGPING;
MURPHY, NESTOR, P.;;
FRATI, MAXIMO y
NUNEZ-REGUEIRO, JOSE**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 744 382 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método de fabricación de un artículo recubierto tratado con calor utilizando recubrimiento de diamond-like carbon (Carbono de tipo diamante - DLC) y película protectora

5 Esta invención se refiere a un método de fabricación de un artículo recubierto heat treated (tratado térmicamente - HT) para usar en aplicaciones de mamparas de ducha, aplicaciones para ventanas, aplicaciones de sobremesa, o cualesquiera otras aplicaciones adecuadas. Por ejemplo, determinadas realizaciones de esta invención se refieren a un método de fabricación de un artículo recubierto que incluye una etapa de tratamiento térmico de un sustrato de vidrio recubierto con al menos una capa que comprende diamond-like carbon (Carbono de tipo diamante - DLC), y una película protectora suprayacente sobre el mismo. En algunas realizaciones ilustrativas, la película protectora consiste en o incluye tanto (a) una capa barrera o de bloqueo de oxígeno, como (b) una capa desprendible. Después y/o durante el tratamiento térmico (p. ej., templado térmico o similar) la película protectora puede eliminarse total o parcialmente. Otras realizaciones de esta invención se refieren al artículo recubierto con tratamiento térmico previo o al artículo recubierto con tratamiento térmico posterior.

Antecedentes de la invención

20 Los artículos recubiertos tales como mamparas de ducha transparentes y unidades de ventana con IG suelen heat treated (tratarse térmicamente - HT), por ejemplo, se templan térmicamente, por motivos de seguridad y/o refuerzo. Por ejemplo, los sustratos de vidrio recubiertos para usar en mamparas de ducha y/o unidades de ventana se suelen tratar con calor a alta(s) temperatura(s) (p. ej., al menos aproximadamente 580 °C, más típicamente, de aproximadamente 600-650 °C) para el templado.

25 En algunos casos se conoce el Diamond-like carbon (Carbono de tipo diamante - DLC) por sus propiedades de resistencia a arañazos. Por ejemplo, se explican diferentes tipos de DLC en las siguientes patentes: US-6.303.226; US-6.303.225; US-6.261.693; US-6.338.901; US-6.312.808; US-6.280.834; US-6;284.377; US-6.335.086; US-5.858.477; US-5.635.245; US-5.888.593; US-5.135.808; 5.900.342; y US-5.470.661.

30 En ocasiones sería deseable proporcionar una unidad de ventana u otro artículo de vidrio con un recubrimiento protector que incluya DLC para protegerla de arañazos y similares. Desafortunadamente, el DLC tiende a oxidarse y quemarse a temperaturas de aproximadamente 380 a 400 °C, ya que el tratamiento térmico se suele realizar en una atmósfera que incluye oxígeno. Por lo tanto, se apreciará que el DLC como un recubrimiento protector no puede resistir los heat treatments (tratamientos térmicos - HT) a las temperaturas extremadamente altas descritas anteriormente, que frecuentemente se requieren en la fabricación de ventanas de vehículo, unidades de ventana de VA, superficies de vidrio para mesas y/o similares. El documento WO 2005/021454 describe capas protectoras sobre recubrimientos de DLC.

35 Por tanto, los expertos en la técnica apreciarán que existe la necesidad en la técnica de un método para proporcionar artículos recubiertos heat treated (tratados térmicamente - HT) con un recubrimiento protector (una o más capas) que comprenden DLC. También existe la necesidad de artículos recubiertos correspondientes, tanto tratados térmicamente como pretratados térmicamente.

Breve resumen de ejemplos de la invención

45 La presente invención se refiere a un método según la reivindicación 1. Determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención se refieren a un método de fabricación de un artículo recubierto heat treated (tratado térmicamente - HT) para usar en aplicaciones de mamparas de ducha, aplicaciones para ventanas, aplicaciones de sobremesa, o cualquier otra aplicación adecuada. Por ejemplo, determinadas realizaciones de esta invención se refieren a un método de fabricación de un artículo recubierto que incluye una etapa de tratamiento térmico de un sustrato de vidrio recubierto con al menos una capa que comprende diamond-like carbon (carbono de tipo diamante - DLC), y una película protectora suprayacente sobre el mismo. En algunas realizaciones ilustrativas, la película protectora consiste en o incluye tanto (a) una capa barrera o de bloqueo de oxígeno, como (b) una capa desprendible. Después y/o durante el tratamiento térmico (p. ej., templado térmico o similar) la película protectora puede eliminarse total o parcialmente. Otras realizaciones de esta invención se refieren al artículo recubierto con tratamiento térmico previo o al artículo recubierto con tratamiento térmico posterior.

50 Una ventaja ilustrativa del uso de capas desprendibles y de bloqueo de oxígeno distintas y diferenciables en la película protectora es que cada capa de la película protectora puede optimizarse para su función prevista. En consecuencia, el comportamiento optimizado de la película protectora puede mejorarse y puede hacerse más delgada si se desea.

60 En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, se proporciona un método de fabricación de un artículo recubierto tratado térmicamente, comprendiendo el método: proporcionar un sustrato de vidrio; formar al menos una capa que comprende diamond-like carbon (carbono de tipo diamante - DLC) sobre el sustrato de vidrio; formar una película protectora sobre el sustrato de vidrio sobre al menos la capa que comprende DLC, la película protectora incluye una capa desprendible y una capa barrera al oxígeno, siendo la capa desprendible y la capa barrera de oxígeno de diferentes materiales y/o de diferente estequiometría una con respecto de la otra;

tratar térmicamente el sustrato de vidrio con la capa que comprende DLC y la película protectora sobre el mismo, de modo que durante el tratamiento térmico la película protectora evita un quemado significativo de la capa que comprende DLC, en donde el tratamiento térmico comprende calentar el sustrato de vidrio a temperatura(s) suficiente(s) para el templado térmico, el refuerzo térmico, y/o la curvatura térmica; y exponer la película protectora a un líquido de eliminación y eliminar, al menos, parte de la película protectora durante y/o después de dicho tratamiento térmico.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto, antes y después del tratamiento térmico, según una realización ilustrativa de esta invención.

La Figura 2 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto, antes y después del tratamiento térmico, según una realización ilustrativa de esta invención.

La Figura 3 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto, antes y después del tratamiento térmico, según una realización ilustrativa de esta invención.

La Figura 4 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto, antes y después del tratamiento térmico, según una realización ilustrativa de esta invención.

La Figura 5 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto, antes y después del tratamiento térmico, según una realización ilustrativa de esta invención.

La Figura 6 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto, antes y después del tratamiento térmico, según una realización ilustrativa de esta invención.

La Figura 7 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto, antes y después del tratamiento térmico, según una realización ilustrativa de esta invención.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas de la invención

A continuación se hace referencia más especialmente a los dibujos adjuntos, en los cuales los números de referencia similares indican partes similares en todas las distintas vistas.

Algunas realizaciones ilustrativas de esta invención se refieren a métodos de fabricación de artículos recubiertos en los que se puede usar heat treatment (tratamiento térmico - HT), donde el artículo recubierto incluye un recubrimiento (una o más capas) que incluye diamond-like carbon (carbono de tipo diamante - DLC). En determinados casos, el HT puede implicar calentar un sustrato de vidrio de soporte, con el DLC sobre el mismo, a temperatura(s) de 550 a 800 °C, más preferiblemente de 580 a 800 °C (que son claramente superiores a la temperatura de quemado del DLC). En particular, determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención se refieren a una técnica para permitir que el DLC resista dicho HT sin que se quemé significativamente durante el mismo. En determinadas realizaciones, se forma una película protectora de sacrificio en el sustrato de vidrio sobre el DLC para reducir la probabilidad de que el DLC se quemé durante el HT. Por lo tanto, la mayor parte de (si no todo) el DLC permanece en el sustrato de vidrio y no se quema durante el HT. Después del HT, la película protectora de sacrificio (que puede incluir una o más capas) puede eliminarse o no en diferentes realizaciones de esta invención.

En algunas realizaciones ilustrativas, la película protectora de sacrificio consiste en o incluye tanto (a) una capa barrera o de bloqueo de oxígeno, como (b) una capa desprendible. Una ventaja ilustrativa de usar capas desprendibles y de bloqueo de oxígeno separadas y diferentes en la película 17 es que cada capa (17a y 17b) puede optimizarse para su función prevista. En consecuencia, el comportamiento optimizado de la película sacrificial 17 puede mejorarse y puede hacerse más fina si se desea. En determinadas realizaciones ilustrativas, después del HT la capa que incluye DLC protege contra la abrasión y la corrosión y frente a la adhesión de minerales en agua dura (p. ej., tiene buena capacidad de limpieza con agua dura).

La Fig. 1 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto, antes y después del tratamiento térmico, según una realización ilustrativa que no forma parte de la invención. De forma típica, el artículo recubierto sobre la cara izquierda de la Fig. 1 está presente durante una etapa de fabricación antes del heat treatment (tratamiento térmico - HT), pero también puede estar presente después del HT en determinados casos. El artículo recubierto mostrado en la Fig. 1 incluye sustrato 1 de vidrio, capa 11 que incluye DLC, y película 17 protectora de sacrificio que puede incluir una o más capas. En algunas realizaciones ilustrativas, la película 17 protectora incluye capas 17a y 17b primera y segunda que pueden ser del mismo material o de un material o materiales diferentes.

El sustrato 1 de vidrio es, normalmente, de vidrio sílico-sodo-cálcico o lo incluye, aunque pueden usarse otros tipos de vidrio en ciertos casos.

La capa 11 que incluye DLC puede ser de aproximadamente 5 a 1.000 ángstrom (Å) de espesor en determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, más preferiblemente de 10-300 Å de espesor y, con máxima preferencia, de 20 a 65 Å de espesor, posiblemente de aproximadamente 25-50 Å de espesor, siendo un espesor ilustrativo aproximadamente 30 ángstrom. En algunas realizaciones ilustrativas de esta invención, la capa 11 de DLC puede tener una dureza media de al menos aproximadamente 10 GPa, más preferiblemente al menos aproximadamente 20 GPa y con máxima preferencia de aproximadamente 20-90 GPa. Dicha dureza hace a la(s) capa(s) 11 resistente(s) al rayado, a ciertos disolventes y/o similares. En algunas realizaciones ilustrativas, la capa 11 puede ser de un tipo especial de DLC conocido como carbono amorfo altamente tetraédrico (t-aC), o incluirlo, y puede ser hidrogenado (t-aC:H) en determinadas realizaciones. En ciertas realizaciones hidrogenadas, el DLC de tipo t-aC o de cualquier otro tipo adecuado puede incluir de 1 a 30 % de hidrógeno, más preferiblemente de 5-20 % de H, y con máxima preferencia de 10-20 % de H. Este tipo t-aC de DLC incluye más enlaces de carbono-carbono (C - - C) con hibridación sp^3 que enlaces de carbono-carbono (C - - C) con hibridación sp^2 . En determinadas realizaciones ilustrativas, al menos aproximadamente 30 % o 50 % de los enlaces de carbono-carbono en la capa 11 de DLC pueden ser enlaces de carbono-carbono (C - - C) con hibridación sp^3 , más preferiblemente al menos aproximadamente 60 % de los enlaces de carbono-carbono en la capa 11 pueden ser enlaces de carbono-carbono (C - - C) con hibridación sp^3 y, con mayor preferencia, al menos aproximadamente 70 % de los enlaces de carbono-carbono en la capa 11 pueden ser enlaces de carbono-carbono (C - - C) con hibridación sp^3 . En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, el DLC puede tener una densidad media de al menos aproximadamente 2,4 g/cm³, más preferiblemente al menos aproximadamente 2,7 g/cm³. Las fuentes de haces de iones lineales ilustrativas que pueden utilizarse para depositar la capa 11 que incluye DLC sobre el sustrato 1 incluyen cualquiera de aquellas de las patentes US-6.261.693, US-6.002.208, US-6.335.086 o US-6.303.225. Cuando se usa una fuente de haces de iones para depositar la(s) capa(s) 11, se pueden usar gases de alimentación de hidrocarburo (p. ej., C₂H₂), HMDSO, o cualquier otro gas adecuado, en la fuente de haces de iones para hacer que la fuente emita un haz de iones hacia el sustrato 1 para formar la(s) capa(s) 11. Se observa que la dureza y/o densidad de la(s) capa(s) 11 pueden ajustarse variando la energía de los iones del aparato de deposición.

La capa 11 de DLC permite que el artículo recubierto sea más resistente al rayado que si no se proporcionara el DLC 11. Se observa que mientras que la capa 11 está sobre el sustrato 1 de vidrio en ciertas realizaciones de esta invención, puede haber o no una o más capas adicionales debajo de la capa 11 entre el sustrato 1 y la capa 11 en ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención. Por lo tanto, la expresión "sobre el sustrato", como se utiliza en la presente descripción, no se limita al contacto directo con el sustrato, ya que también se puede(n) proporcionar otra(s) capa(s) intermedias.

Por ejemplo y sin limitación, la capa 11 de DLC, o que lo incluye, puede ser cualquiera de las capas que incluyen DLC de cualquiera de las patentes US-6.592.993; US-6.592.992; US-6.531.182; US-6.461.731; US-6.447.891; US-6.303.226; US-6.303.225; US-6.261.693; US-6.338.901; US-6.312.808; US-6.280.834; US-6.284.377; US-6.335.086; US-5.858.477; US-5.635.245; US-5.888.593; US-5.135.808; US-5.900.342; o US-5.470.661, o de forma alternativa puede ser cualquier otro tipo adecuado de capa que incluya DLC. La capa 11 que incluye DLC puede ser hidrófoba (ángulo de contacto alto), hidrófila (ángulo de contacto bajo), o ninguna de las dos; en diferentes realizaciones de esta invención. El DLC 11 puede incluir o no aproximadamente 5-30 % de Si, con mayor preferencia, aproximadamente 5-25 % de Si y, posiblemente, aproximadamente 10-20 % de Si en ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención. En ciertos casos, también se puede proporcionar hidrógeno en la DLC.

La película 17 protectora sacrificial se proporciona para proteger la capa 11 de DLC durante el HT. Si no se proporcionara la película 17, el DLC 11 se oxidaría significativamente durante el HT y se quemaría, haciendo así el producto final vulnerable al rayado. Sin embargo, la presencia de la película 17 protectora sacrificial evita o reduce la cantidad de oxígeno que puede alcanzar el DLC 11 durante el HT de la atmósfera que lo rodea, impidiendo así que el DLC se oxide significativamente durante el HT. Como resultado, después del HT, la capa 11 que incluye DLC permanece en el sustrato 1 de vidrio para proporcionar resistencia al rayado y/o similares. En ciertas realizaciones ilustrativas, la película protectora 17 incluye tanto una capa 17a de bloqueo o barrera de oxígeno como una capa desprendible 17b.

Sorprendentemente, se ha descubierto que el uso de cinc y/u óxido de cinc en la película 17 protectora de sacrificio es/son especialmente beneficioso(s) con respecto a la reducción y/o prevención de la difusión del oxígeno hacia el DLC durante el HT. En la realización ilustrativa de la Figura 1, que no forma parte de la invención, la película 17 protectora incluye una primera capa 17a que incluye cinc y una segunda capa 17b que incluye óxido de cinc. La primera capa 17a que incluye cinc puede ser metálica, sustancialmente metálica, o de óxido de cinc subestequiométrico en diferentes realizaciones ilustrativas de esta invención; mientras que la segunda capa 17b que incluye óxido de cinc puede ser de, o incluir, óxido de cinc en determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención. En determinadas realizaciones ilustrativas la capa 17a es más metálica que la capa 17b. En otras palabras, la capa 17b contiene más oxígeno que la capa 17a. Por tanto, la capa 17a puede servir de capa desprendible mientras que la capa 17b puede servir de capa de bloqueo o barrera de oxígeno. Una capa de "bloqueo" o "barrera" de oxígeno significa que la capa bloquea cantidades significativas de oxígeno para que no alcancen el DLC durante el HT.

En determinadas realizaciones ilustrativas, que no forman parte de esta invención, la capa 17a pueden ser de, o incluir, ZnO_y y la capa 17b pueden ser de, o incluir, ZnO_x, donde x>y (es decir, la capa 17b contiene más oxígeno que la capa 17a). Además, en determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, y es de aproximadamente 0

a 0,9, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 0,9, aún más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 0,8 y, posiblemente, de aproximadamente 0,1 a 0,7. Además, en determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, x es superior a y , y x es de aproximadamente 0,3 a 1,0, más preferiblemente de aproximadamente 0,3 a 0,99, aún más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 0,95 y, posiblemente, de aproximadamente 0,6 a 0,90. Por lo tanto, se apreciará que en determinados casos ilustrativos, ambas capas 17a y 17b pueden ser de o incluir óxido de cinc, y ambas capas 17a y 17b pueden ser subestequiométricas.

De forma ventajosa, se ha descubierto que el uso de una capa 17a de óxido de cinc que es más metálica que la capa 17b de óxido de cinc sorprendentemente permite una retirada más eficaz y sencilla de la película 17 protectora durante y/o después del heat treatment (tratamiento térmico - HT). En otras palabras, la capa 17a es una capa desprendible. Las diferentes composiciones de las capas 17a y 17b que incluyen óxido de cinc se utilizan para crear diferentes esfuerzos en las capas 17a y 17b, esfuerzos que se manipulan para permitir que la película 17 se pueda retirar con mayor facilidad durante y/o después del HT. En particular, una capa 17a basada en óxido de cinc más metálica se puede considerar una capa desprendible para permitir retirar la película 17 más fácilmente del DLC o sustrato durante y/o después del HT debido a su contenido reducido en oxígeno, o ausencia de este, mientras que la capa 17b basada en óxido de cinc menos metálica (y más oxidada) se puede considerar una capa de bloqueo o barrera de oxígeno que reduce o evita que el DLC se quemara y/o se oxide durante el HT. Debe observarse, además, que cualquier capa de absorción metálica puede considerarse una capa de barrera de oxígeno en ciertos casos ilustrativos. En determinados casos ilustrativos, la capa 17b más oxidada puede considerarse una capa de protección/de bloqueo, para proteger la capa 17a barrera/ que se vuelve menos oxidada más blanda durante el tratamiento térmico y de cualquier otra manera. El óxido de cinc es un material sumamente ventajoso para la película 17 porque se puede eliminar con facilidad (p. ej., utilizando agua y/o vinagre) durante y/o después del HT de un modo no tóxico.

Como se ha indicado anteriormente, una o ambas capas 17a y 17b, cuando son de y/o incluyen cinc y/u óxido de cinc, puede(n) ser subestequiométrica(s), lo que resulta ventajoso para los fines de retirada de oxígeno durante el HT. Si el óxido de cinc de toda la película 17 se oxida demasiado (es decir, es totalmente estequiométrico) antes del HT, entonces el oxígeno puede difundirse a través del óxido de cinc. Sin embargo, la naturaleza subestequiométrica de la(s) capa(s) 17a y/o 17b permite que el cinc ahí contenido retire oxígeno durante el HT, de modo que al menos la capa 17a (y, posiblemente, la capa 17b) no se quemara durante el HT. Se observa que la capa 17b basada en óxido de cinc superior puede o puede no quemarse (total o parcialmente) durante el HT en diferentes realizaciones ilustrativas de esta invención. Cabe señalar que otra ventaja ilustrativa del óxido de cinc subestequiométrico (en comparación con el óxido de cinc totalmente estequiométrico) es que se puede depositar (p. ej., mediante pulverización catódica o procesos similares) más rápidamente. Una o ambas capas 17a, 17b puede(n) ser depositada(s) mediante pulverización catódica en una forma subestequiométrica, de cualquier manera adecuada; por ejemplo, variando el flujo de gas oxígeno en la(s) cámara(s) de pulverización catódica. Por ejemplo, como ejemplo no limitativo, la capa 17a puede depositarse mediante pulverización catódica utilizando 10 ml/kW (con respecto al contenido de flujo de gas oxígeno), mientras que la capa 17b puede depositarse mediante pulverización catódica utilizando 12 ml/kW (siendo el resto del gas Ar o similar) en casos ilustrativos.

Cabe señalar que una o ambas capas de óxido de cinc 17a y 17b pueden doparse con otros materiales tales como Al, N, Zr, Ni, Fe, Cr, Ti, Mg, mezclas de estos o similares, en determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención.

En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, la capa desprendible 17a (p. ej., de cinc u óxido de cinc subestequiométrico) puede depositarse (p. ej., mediante pulverización catódica) de modo que sea de aproximadamente 50-20.000 Å de espesor, más preferiblemente de aproximadamente 50-3.000 Å de espesor, aún más preferiblemente de aproximadamente 100-1.000 Å de espesor, siendo un espesor ilustrativo de aproximadamente 100-300 Å. En determinadas realizaciones, la capa 17b que incluye óxido de cinc puede depositarse (p. ej., mediante pulverización catódica) de modo que sea de aproximadamente 200-10.000 Å de espesor, más preferiblemente de aproximadamente 500-5.000 Å de espesor, más preferiblemente de aproximadamente 1.000-3.000 Å de espesor, siendo un espesor ilustrativo aproximadamente 2.000 Å. La capa 17a más metálica puede ser más espesa que la capa 17b menos metálica en determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención; la capa 17a puede ser al menos dos veces más espesa que la capa 17b en determinados casos ilustrativos antes del HT. Un espesor preferido de la película 17 de sacrificio total, en determinadas realizaciones ilustrativas, es inferior a aproximadamente 10.000 Å, más preferiblemente inferior a aproximadamente 3.000 Å y, con máxima preferencia, inferior a aproximadamente 1.000 Å.

La Figura 2 ilustra otra realización ilustrativa que no forma parte de la invención. La realización de la Fig. 2 es la misma que la realización de la Fig. 1 anteriormente descrita, salvo que en la realización de la Fig. 2 se proporciona una capa barrera 6 entre el sustrato 1 de vidrio y la capa 11 que incluye DLC. La capa barrera 6 puede ser dieléctrica en determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención. La capa barrera 6 opcional es para evitar o reducir la migración del oxígeno y/o el sodio (Na) desde el vidrio 1 al DLC 11 durante el HT. En este sentido, dicha capa barrera 6 opcional puede mejorar las características ópticas globales del artículo recubierto después del HT. La capa barrera 6 puede ser de, o incluir, óxido de silicio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio y/o similares, aunque también pueden utilizarse otros materiales de barrera. La capa barrera 6 se forma sobre el sustrato 1 de vidrio mediante pulverización catódica, o mediante cualquier otra técnica adecuada. La capa barrera 6 puede ser de aproximadamente 10 a 1.000 Å de espesor en determinadas realizaciones ilustrativas, más preferiblemente de 50 a 500 Å de espesor y, con máxima preferencia, de 50 a 200 Å de espesor. Se observa que también puede proporcionarse una o varias capa(s) barrera(s) 6 en otras realizaciones ilustrativas de esta invención, por ejemplo en cualquiera de las Figs. 4-7, si se desea, entre el DLC 11 y el sustrato 1 de vidrio.

La Figura 3 ilustra otra realización ilustrativa que no forma parte de la invención. La realización de la Fig. 3 es la misma que la realización de la Fig. 1 (o incluso la realización de la Fig. 2 si se utiliza la capa barrera 6, lo que puede ser el caso en la realización de la Fig. 3), salvo que en lugar de dos capas diferenciadas 17a y 17b la película 17 protectora está formada de una capa con gradación de oxidación (de forma continua o no continua) a través de su espesor. En la realización de la Fig. 3, la película 17 se proporciona de modo que la película 17 incluye más oxígeno en una ubicación más lejos de la capa 11 de DLC que en otra ubicación en la película más cerca de la capa 11 de DLC. Obsérvese que la película 17, en la realización de las Figs. 1-2, también puede considerarse graduada porque el conjunto de la película 17 está más oxidada en la capa 17b más lejos de la capa 11 de DLC que en la capa 17a más cerca de la capa 11 de DLC. Sin embargo, en la realización de la Fig. 3, también es posible que haya una gradación de oxidación continua o sustancialmente continua a través de toda o sustancialmente toda la película 17 en determinados casos ilustrativos.

A continuación se describe un proceso ilustrativo de fabricación de un artículo recubierto haciendo referencia a las Figs. 1-3. Inicialmente, se proporciona un sustrato 1 de vidrio y, se puede metalizar por bombardeo iónico al menos una capa barrera 6 (p. ej., de óxido de silicio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio, o similares) sobre su superficie. Opcionalmente, se puede depositar un recubrimiento de control solar multicapa (no mostrado) (p. ej., mediante metalizado por bombardeo iónico) sobre la superficie del sustrato 1 de vidrio opuesta a la capa barrera 6. Se deposita al menos una capa 11 de DLC, o que lo incluya (p. ej., mediante deposición por haz de iones) sobre el sustrato 1 de vidrio, sobre al menos la capa 6 barrera opcional, si está presente. A continuación se deposita la película protectora 17, p. ej., incluidas las capas 17a y 17b, sobre el sustrato 1 sobre la capa 11 que incluye DLC. La película protectora 17 puede depositarse mediante metalizado por bombardeo iónico, deposición química de vapor, deposición por haz de iones, o cualquier otra técnica adecuada. Opcionalmente, se puede proporcionar una capa protectora delgada que comprenda DLC, nitruro de silicio o nitruro de silicio y aluminio (no mostrado) sobre la película 17 de sacrificio antes del HT para fines de durabilidad y/o barrera de oxígeno.

Como se muestra en las Figs. 1-2, el sustrato 1 de vidrio con las películas 6 (opcional), 11 y 17 sobre el mismo se somete a continuación a un heat treatment (tratamiento térmico - HT) para fines de templado térmico, curvatura térmica, refuerzo térmico y/o similares. Al menos parte de este HT puede realizarse, por ejemplo, en una atmósfera que incluya oxígeno, como se conoce en la técnica, a temperatura(s) de 550 a 800 °C, más preferiblemente de 580 a 800 °C (es decir, temperaturas por encima de la temperatura de quemado del DLC). El HT puede durar al menos un minuto, más preferiblemente de 1-10 minutos, en determinadas realizaciones ilustrativas no limitativas de esta invención. Durante el HT, la presencia de la película protectora 17 protege la capa 11 que incluye DLC del HT y evita que la capa 11 se oxide y/o queme significativamente debido a una oxidación significativa durante el HT. Aunque en algunos casos se puede quemar parte de la capa 11 durante el HT, la mayor parte si no toda la capa 11 que incluye DLC permanece en el sustrato 1 incluso después del HT debido a la presencia de la película protectora 17.

Una ventaja significativa asociada al uso de cinc y/u óxido de cinc en la película 17 es su facilidad de eliminación tras el HT. Las capas protectoras, tales como nitruro de silicio, son a veces no deseables puesto que requieren un grabado químico complejo para retirarlas tras el HT. Por otro lado, se ha descubierto que cuando la película 17 es de cinc y/u óxido de cinc, soluble en vinagre y/o agua (posiblemente solo agua sin requerirse vinagre en determinadas realizaciones preferidas), la aplicación de vinagre y/o agua permite retirar fácilmente partes de la película 17 de forma no tóxica tras el HT. De nuevo, en determinadas realizaciones ilustrativas, es posible retirar el óxido de cinc solamente con agua (sin necesitarse vinagre) en determinados casos, lo que resulta ventajoso desde un punto de vista económico y de procesamiento. En determinados casos ilustrativos, el frotado con estos líquidos puede ser especialmente ventajoso para eliminar la película 17 después del HT del artículo recubierto mientras aún está caliente (p. ej., cuando la película 17 está aproximadamente a 80-200 °C, más preferiblemente a aproximadamente 100-180 °C; aunque la eliminación de la película 17 también puede tener lugar a temperatura ambiente en ciertas realizaciones ilustrativas).

Después de eliminar la película 17, el artículo recubierto restante se muestra en el lado derecho de las Figs. 1-2, e incluye una capa exterior que comprende DLC resistente al rayado. Los procesos antes mencionados son ventajosos porque proporcionan una técnica para permitir tratar térmicamente un artículo recubierto que incluye una capa 11 protectora que incluye DLC sin que la capa 11 de DLC se queme durante dicho HT. En otras palabras, resulta posible proporcionar una capa 11 protectora que incluye DLC sobre un producto tratado térmicamente (p. ej., templado térmicamente) de un modo comercialmente aceptable.

La Fig. 4 es una vista en sección transversal de una realización ilustrativa de esta invención, que es similar a las Figs. 1-2, salvo que la capa desprendible 17a y la capa 17b de bloqueo de oxígeno no tienen por qué ser de óxido de cinc. Una capa barrera 6 (descrita anteriormente) puede o no proporcionarse entre el vidrio y el DLC en la realización de la Fig. 4 (aunque no se muestra en la figura).

La capa barrera 17b o de bloqueo de oxígeno comprende nitruro de aluminio y puede incluir un material seleccionado del grupo que consiste en: óxido de cinc, carburo de silicio, óxido de boro, óxido de aluminio, oxinitruro de aluminio, nitruro de silicio, óxido de silicio, oxinitruro de silicio y mezclas de estos. En determinadas realizaciones ilustrativas, la capa 17b está diseñada para ser aproximadamente tan dura y/o duradera como el vidrio.

La capa desprendible 17a puede ser de cualquier material adecuado que se disuelva o reacciona fácilmente con agua, vinagre, o blanqueador. La capa desprendible 17a preferiblemente tiene un punto de fusión (o temperatura de disociación) por encima de 580 o 600 °C en determinadas realizaciones ilustrativas. La capa desprendible 17a puede ser de, o incluir, óxidos, subóxidos, nitruros y/o subnitruros de boro, boruro de titanio, magnesio, cinc, y mezclas de los mismos. Los materiales preferidos para la capa desprendible 17a en determinadas realizaciones ilustrativas son subóxidos de cinc, boruro de magnesio y/o de titanio. Cabe señalar que el término "óxido" en la presente memoria es lo suficientemente amplio para abarcar subóxidos.

En determinadas realizaciones ilustrativas, la capa desprendible 17a es más soluble que la capa 17b en agua, vinagre, blanqueador y/o similares. Además, en determinadas realizaciones ilustrativas, la capa 17b de barrera de oxígeno es más de una barrera al oxígeno y/o es más dura que la capa desprendible 17a. Los recubrimientos ilustrativos pueden producir un DLC de alta calidad después del HT y después de la eliminación, con buena resistencia al rayado y buena capacidad de limpieza con agua dura. La capa desprendible 17a y/o la capa 17b de barrera de oxígeno pueden depositarse mediante metalizado por bombardeo iónico o cualquier otra técnica adecuada, en diferentes realizaciones ilustrativas de esta invención.

La Fig. 5 muestra una realización ilustrativa, que no forma parte de la invención, donde la capa desprendible 17a es de o incluye un subóxido de magnesio (MgO_x), y la capa de bloqueo o barrera al oxígeno 17b es de o incluye carburo de silicio. Opcionalmente, se puede proporcionar una capa barrera 6 entre el DLC 11 y el sustrato 1 de vidrio en determinados casos de esta realización, para reducir la migración de sodio durante o debido al HT. Después del tratamiento térmico o HT (p. ej., templado), el producto se expone a un líquido ligeramente reactivo (p. ej., agua, vinagre, amoníaco diluido y/o blanqueador) y el líquido penetra a través de la capa desprendible 17a a través de los poros o las juntas intergranulares en la(s) capas(s) suprayacentes y hace que la capa desprendible se separe del DLC 11. Por lo tanto, la capa desprendible 17a y la capa 17b barrera de oxígeno se retiran después del HT. El agua caliente es un líquido de liberación especialmente bueno para usar con los materiales mostrados en la realización de la Fig. 5. Los espesores ilustrativos son los siguientes en esta realización ilustrativa: capa barrera 6 de nitruro de silicio u oxinitruro de silicio formada por metalizado por bombardeo iónico de un espesor de aproximadamente 125 o 150 Å; capa 11 de DLC de un espesor de aproximadamente 50 Å; capa 17a de MgO_x de un espesor de aproximadamente 190 Å, y capa 17b de SiC de un espesor de aproximadamente 280 Å.

La Fig. 6 muestra una realización ilustrativa según la invención, donde la capa desprendible 17a es de, o incluye, un subóxido de cinc (ZnO_x), y la capa de bloqueo o barrera al oxígeno 17b es de, o incluye, nitruro de aluminio (AlN). Opcionalmente, se puede proporcionar una capa barrera 6 entre el DLC 11 y el sustrato 1 de vidrio en determinados casos de esta realización, para reducir la migración de sodio durante o debido al HT. Después del tratamiento térmico o HT (p. ej., templado), el producto se expone a un líquido ligeramente reactivo (p. ej., agua, vinagre, amoníaco diluido y/o blanqueador) y el líquido penetra a través de la capa desprendible 17a a través de los poros o las juntas intergranulares en la(s) capas(s) suprayacentes y hace que la capa desprendible se separe del DLC 11. Por lo tanto, la capa desprendible 17a y la capa 17b barrera de oxígeno se retiran después del HT. El vinagre es un líquido de liberación especialmente bueno para usar con los materiales mostrados en la realización de la Fig. 6. Los espesores ilustrativos son los siguientes en esta realización ilustrativa: capa barrera 6 de nitruro de silicio con un espesor de aproximadamente 150 Å; capa 11 de DLC de un espesor de aproximadamente 50 Å; capa 17a de ZnO_x de un espesor de aproximadamente 500 Å, y capa 17b de AlN de un espesor de aproximadamente 200 Å.

La Fig. 7 muestra una realización ilustrativa donde la capa desprendible 17a es de, o incluye, un subóxido de Mg (MgO_x), y la capa de bloqueo o barrera al oxígeno 17b es de, o incluye, nitruro de aluminio (AlN). Opcionalmente, se puede proporcionar una capa barrera 6 entre el DLC 11 y el sustrato 1 de vidrio en determinados casos de esta realización, para reducir la migración de sodio durante o debido al HT. Después del tratamiento térmico o HT (p. ej., templado), el producto se expone a un líquido ligeramente reactivo (p. ej., agua, vinagre, amoníaco diluido y/o blanqueador) y el líquido penetra a través de la capa desprendible 17a a través de los poros o las juntas intergranulares en la(s) capas(s) suprayacentes y hace que la capa desprendible se separe del DLC 11. De este modo, la capa desprendible 17a y la capa 17b barrera al oxígeno se eliminan después del HT. El agua caliente es un líquido de liberación especialmente bueno para usar con los materiales mostrados en la realización de la Fig. 7. Los siguientes son espesores ilustrativos en esta realización ilustrativa: capa 11 de DLC de un espesor de aproximadamente 50 Å; capa 17a de MgO_x de un espesor de aproximadamente 230 Å, y capa 17b de AlN de un espesor de aproximadamente 200 Å.

Según determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, los artículos recubiertos en la presente descripción no pierden más de aproximadamente 15 % de su transmisión visible debido al HT, más preferiblemente no más de aproximadamente 10 %. Además, los artículos recubiertos monolíticos en la presente descripción tienen preferiblemente una transmisión visible después del HT de al menos aproximadamente 50 %, más preferiblemente de al menos aproximadamente 60 o 75 %.

En cualquiera de las realizaciones anteriormente descritas (p. ej., véanse las Figs. 1-7), también es posible proporcionar una capa resistente al rayado opcional (p. ej., de SiC o DLC o que los incluye - no mostrado) sobre la capa 17b.

En las siguientes realizaciones preferidas adicionales se describe ilustrativamente:

1. Un método para fabricar un artículo recubierto tratado térmicamente, comprendiendo el método:
proporcionar un sustrato de vidrio;
- 5 formar al menos una capa que comprende diamond-like carbon (carbono de tipo diamante - DLC) sobre el sustrato de vidrio;
- 10 formar una película protectora sobre el sustrato de vidrio sobre al menos la capa que comprende DLC, la película protectora incluye una capa desprendible y una capa barrera al oxígeno, siendo la capa desprendible y la capa barrera de oxígeno de diferentes materiales y/o de diferente estequiometría una con respecto de la otra;
- 15 tratar térmicamente el sustrato de vidrio con la capa que comprende DLC y la película protectora sobre el mismo, de modo que durante el tratamiento térmico la película protectora evita un quemado significativo de la capa que comprende DLC, en donde el tratamiento térmico comprende calentar el sustrato de vidrio a temperatura(s) suficiente(s) para el templado térmico, el refuerzo térmico, y/o la curvatura térmica; y
- 20 exponer la película protectora a un líquido de eliminación y eliminar, al menos, parte de la película protectora durante y/o después de dicho tratamiento térmico.
2. El método de 1, en donde la capa desprendible comprende un óxido de uno o más de boro, boruro de titanio, magnesio y/o cinc.
3. El método de 1, en donde la capa desprendible comprende un óxido de Zn y/o Mg.
- 25 4. El método de 3, en donde la capa desprendible comprende una subóxido de Zn y/o Mg.
5. El método de 1, en donde la capa barrera al oxígeno comprende uno o más de óxido de cinc, carburo de silicio, nitruro de aluminio, óxido de boro, óxido de aluminio, oxinitruro de aluminio, nitruro de silicio, óxido de silicio y/u oxinitruro de silicio.
- 30 6. El método de 1, en donde la capa barrera al oxígeno comprende uno o más de óxido de cinc, carburo de silicio y/o nitruro de aluminio.
7. El método de 1, en donde la capa desprendible y la capa barrera al oxígeno de la película protectora comprenden ambas cinc pero tienen diferentes estequiometrías.
- 35 8. El método de 7, en donde, en la película protectora, la capa desprendible que comprende cinc es más metálica que la capa barrera al oxígeno que comprende óxido de cinc antes del tratamiento térmico.
- 40 9. El método de 1, en donde una o ambas de la capa desprendible y/o la capa barrera al oxígeno comprende óxido de cinc con gradación de oxidación de una manera continua o discontinua antes del tratamiento térmico de manera que antes del tratamiento térmico la capa se oxide más en una ubicación más alejada de la capa que comprende DLC que en una ubicación más cercana a la capa que comprende DLC.
- 45 10. El método de 1, en donde la capa que comprende DLC está formada mediante un haz de iones.
11. El método de 1, en donde la película protectora está al menos parcialmente formada mediante metalizado por bombardeo iónico.
- 50 12. El método de 1, que comprende además formar una capa de barrera que comprende óxido de silicio y/o nitruro de silicio en el sustrato de vidrio de manera que se encuentre situada entre al menos el sustrato de vidrio y la capa que comprende DLC.
13. El método de 1, en donde el tratamiento térmico comprende calentar el sustrato de vidrio con la capa que comprende DLC y la película protectora sobre la misma usando al menos temperatura(s) de al menos 550 °C.
- 55 14. El método de 1, en donde el tratamiento térmico comprende calentar el sustrato de vidrio con la capa que comprende DLC y la película protectora sobre la misma usando al menos temperatura(s) de al menos 580 °C.
- 60 15. El método de 1, en donde la capa que comprende DLC comprende DLC amorfo y tiene más enlaces de carbono-carbono con hibridación sp^3 que enlaces de carbono-carbono con hibridación sp^2 .
16. El método de 1, en donde la capa que comprende DLC tiene una dureza media de al menos 10 GPa.
- 65 17. El método de 1, en donde la capa que comprende DLC tiene una dureza media de al menos 20 GPa.

18. El método de 1, en donde la capa que comprende DLC tiene una densidad de al menos aproximadamente $2,7 \text{ g/cm}^3$, y en donde la capa que comprende DLC es hidrogenada.
- 5 19. El método de 1, en donde la capa que comprende DLC es hidrogenada.
20. El método de 1, en donde el artículo revestido es sustancialmente transparente y se utiliza como mampara de ducha.
- 10 21. El método de 1, en donde después de dicha etapa de eliminación al menos parte de la capa que comprende DLC queda expuesta de modo que es una capa más externa del artículo recubierto.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un artículo recubierto termotratado, comprendiendo el método:
 - 5 proporcionar un sustrato de vidrio;
 formar al menos una capa que comprende diamond-like carbon (carbono de tipo diamante - DLC) sobre el sustrato de vidrio;
 formar una película protectora sobre el sustrato de vidrio sobre al menos la capa que comprende DLC, incluyendo la película protectora una capa desprendible y una capa barrera al oxígeno,
 10 en donde la capa barrera al oxígeno comprende nitruro de aluminio,
 la capa desprendible y la capa barrera al oxígeno son de diferente material y/o diferente estequiometría una con respecto a la otra;
 tratar térmicamente el sustrato de vidrio con la capa que comprende DLC y la película protectora sobre el mismo, de modo que durante el tratamiento térmico la película protectora evita un quemado significativo de la capa que comprende DLC, en donde el tratamiento térmico comprende
 15 calentar el sustrato de vidrio a temperatura(s) suficiente(s) para el templado térmico, el refuerzo térmico, y/o la curvatura térmica; y exponer la película protectora a un líquido de eliminación y eliminar al menos parte de la película protectora durante y/o después de dicho tratamiento térmico.
- 20 2. El método de la reivindicación 1, en donde la capa desprendible comprende un óxido de uno o más de boro, boruro de titanio, magnesio y/o cinc.
3. El método de la reivindicación 1, en donde la capa desprendible comprende un óxido de Zn y/o Mg, preferiblemente un subóxido de Zn y/o Mg.
- 25 4. El método de la reivindicación 1, en donde la capa barrera al oxígeno comprende uno o más de óxido de cinc, carburo de silicio, óxido de boro, óxido de aluminio, oxinitruro de aluminio, nitruro de silicio, óxido de silicio, y/u oxinitruro de silicio.
- 30 5. El método de la reivindicación 1, en donde la capa que comprende DLC está formada mediante un haz de iones.
6. El método de la reivindicación 1, en donde la película protectora está al menos parcialmente formada mediante metalizado por bombardeo iónico.
- 35 7. El método de la reivindicación 1, que comprende además formar una capa de barrera que comprende óxido de silicio y/o nitruro de silicio en el sustrato de vidrio de manera que se encuentre situada entre al menos el sustrato de vidrio y la capa que comprende DLC.
8. El método de la reivindicación 1, en donde el tratamiento térmico comprende calentar el sustrato de vidrio con la capa que comprende DLC y la película protectora sobre la misma usando al menos temperatura(s) de al menos 550 °C, preferiblemente de al menos 580 °C.
- 40 9. El método de la reivindicación 1, en donde la capa que comprende DLC comprende DLC amorfo y tiene más enlaces de carbono-carbono con hibridación sp^3 que enlaces de carbono-carbono con hibridación sp^2 .
- 45 10. El método de la reivindicación 1, en donde la capa que comprende DLC tiene una dureza media de al menos 10 GPa, preferiblemente de al menos 20 GPa.
11. El método de la reivindicación 1, en donde la capa que comprende DLC tiene una densidad de al menos aproximadamente $2,7 \text{ g/cm}^3$, y/o en donde la capa que comprende DLC es hidrogenada.
- 50 12. El método de la reivindicación 1, en donde después de dicha etapa de eliminación al menos parte de la capa que comprende DLC queda expuesta de modo que es una capa más externa del artículo recubierto.

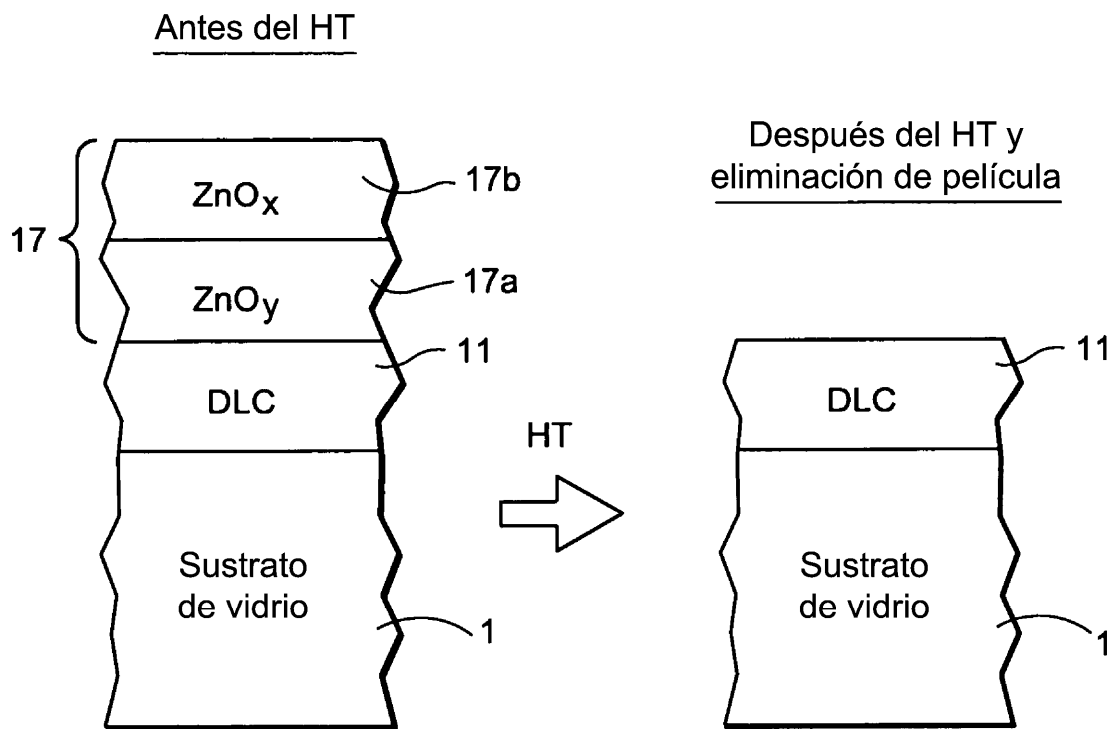


Fig. 1

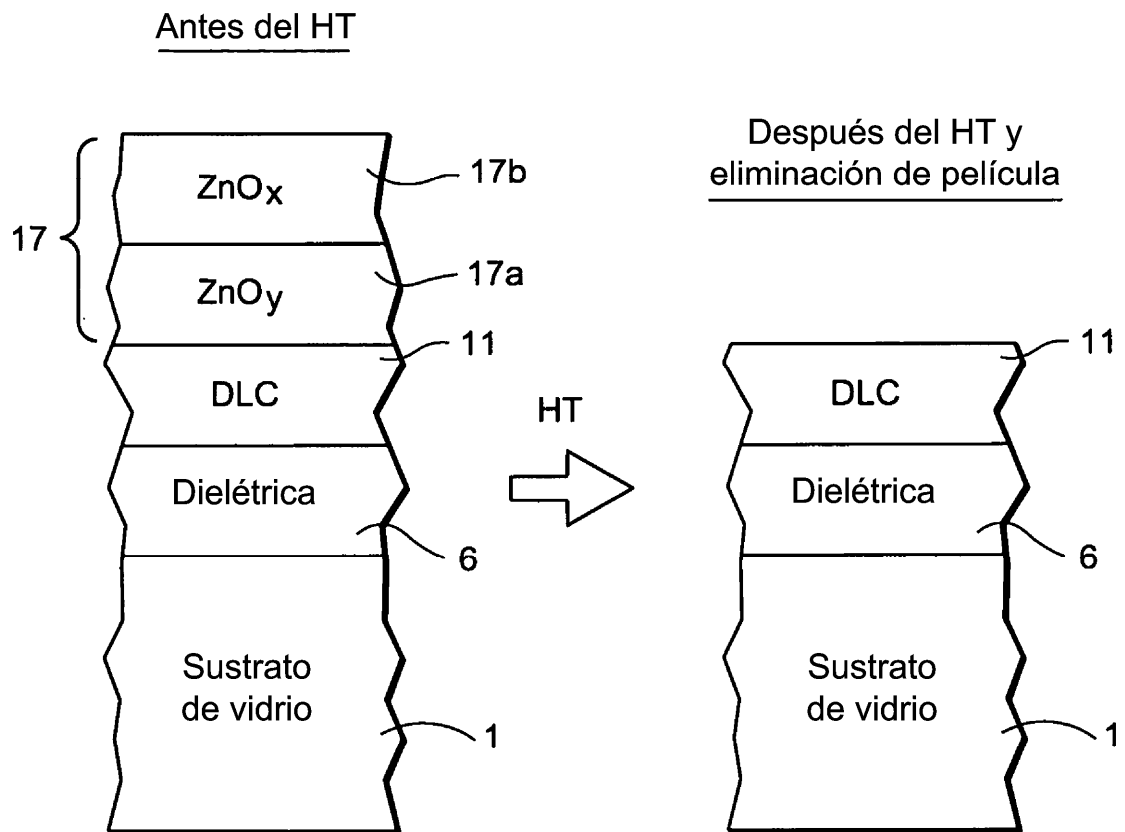


Fig. 2

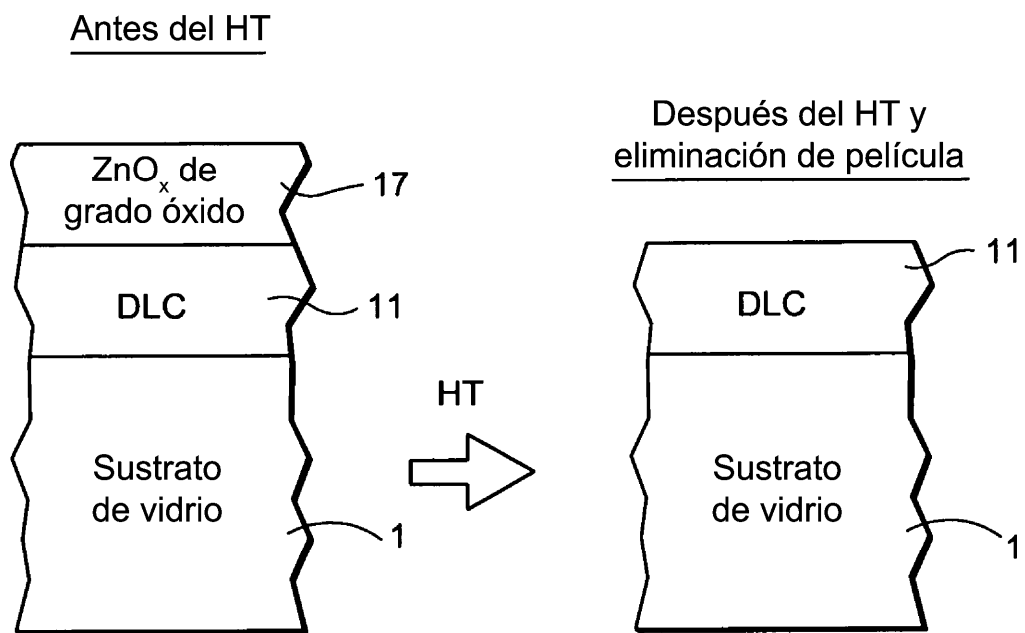


Fig. 3

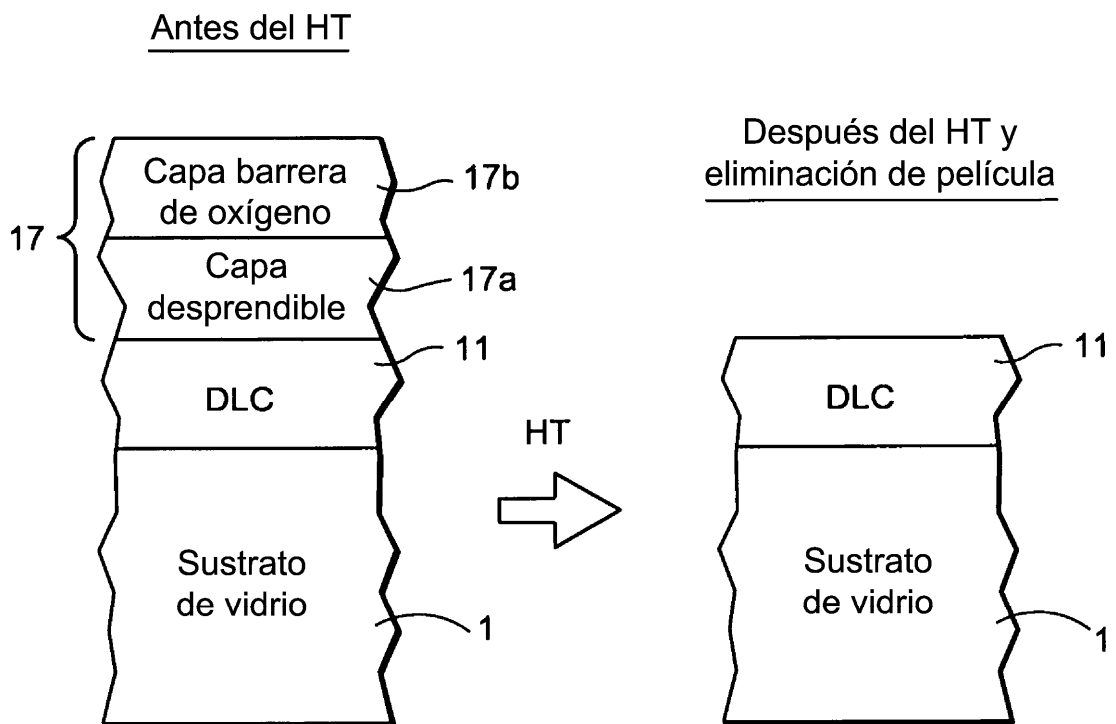


Fig. 4

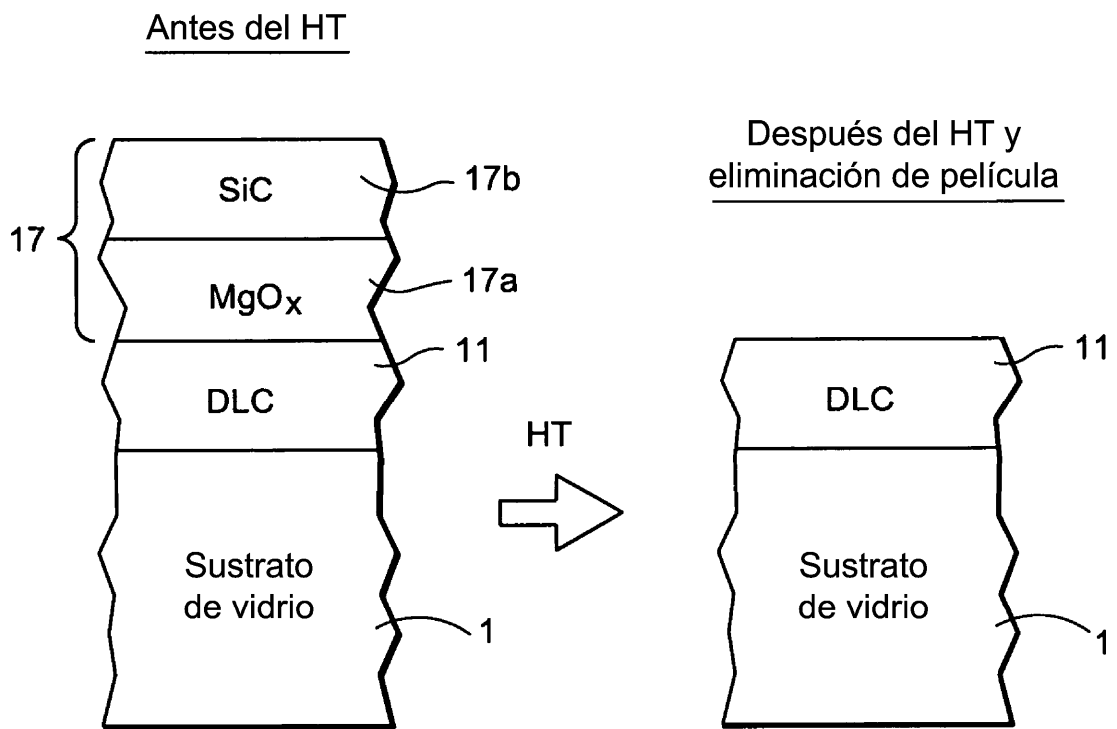


Fig. 5

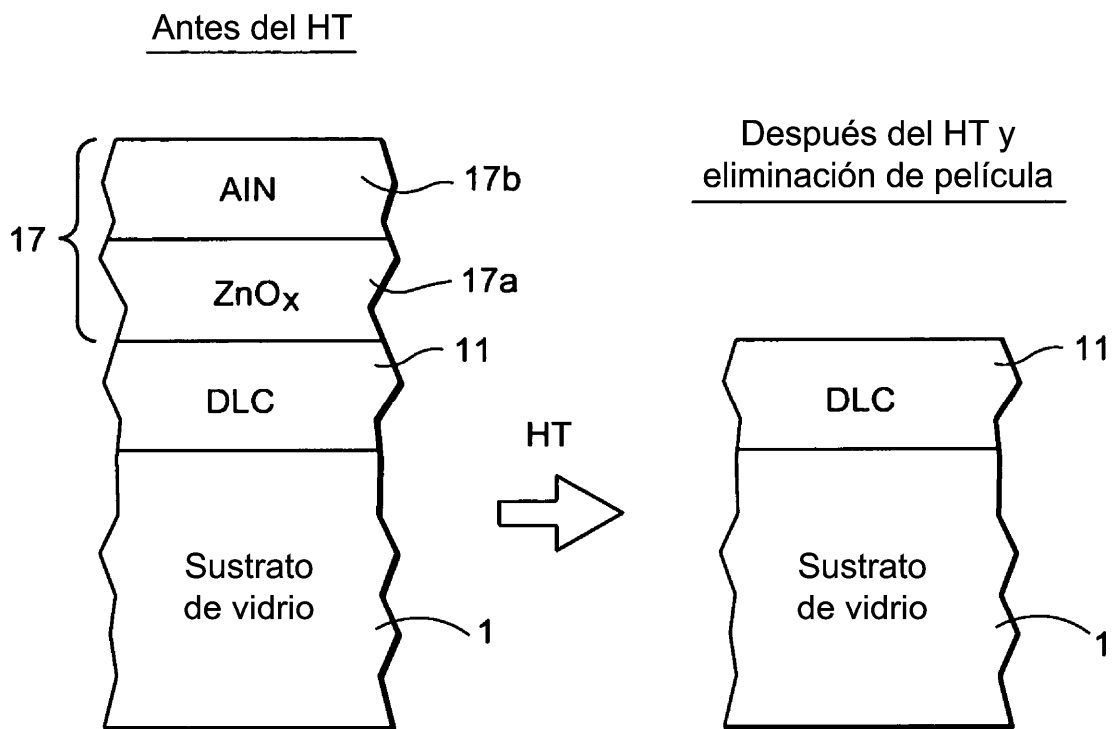


Fig. 6

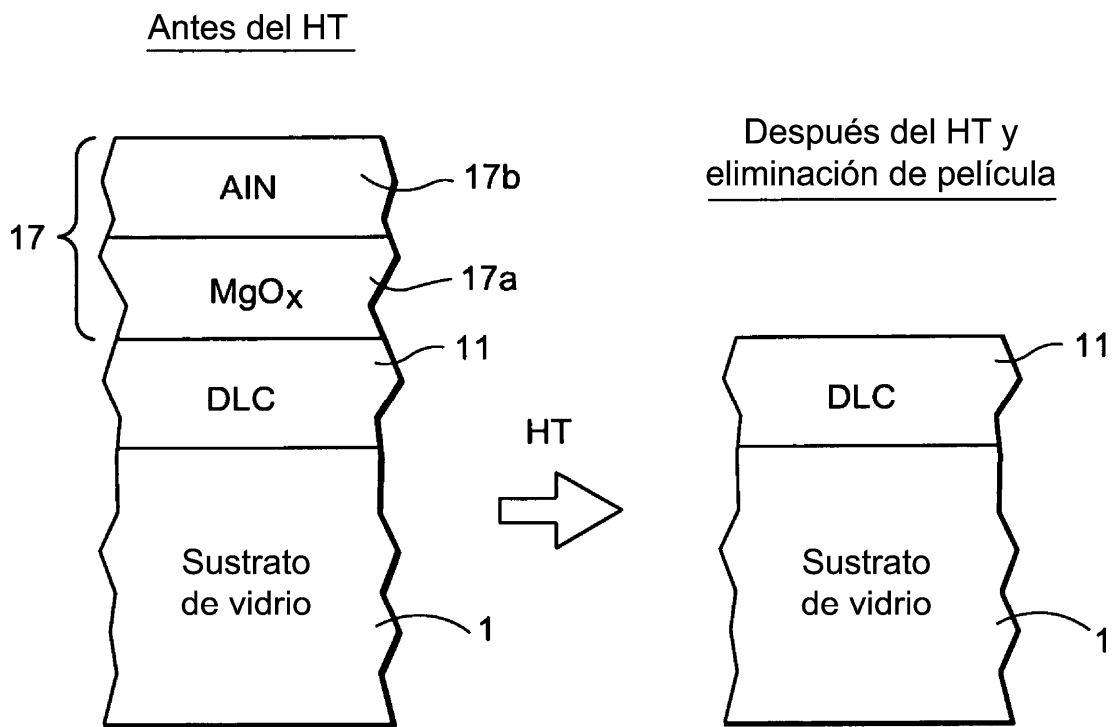


Fig. 7