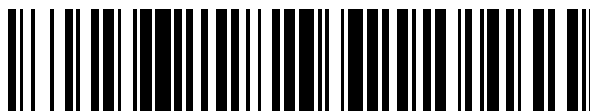


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 976**

51 Int. Cl.:

C03C 17/36 (2006.01)

C03B 23/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2010** **PCT/US2010/001378**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.11.2010** **WO10134957**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2010** **E 10719661 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019** **EP 2432745**

54 Título: **Artículo recubierto con recubrimiento de baja emisividad que tiene una capa con base de estannato de cinc entre capas reflectantes de ir para reducir el veteado y método correspondiente**

30 Prioridad:

22.05.2009 US 453836

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

27.02.2020

73 Titular/es:

GUARDIAN EUROPE S.À.R.L. (50.0%)
Atrium Business Park, Extimus Building, 19, rue
du Puits Romain
8070 Bertrange, LU y
GUARDIAN GLASS, LLC (50.0%)

72 Inventor/es:

FERREIRA, JOSE;
PALLOTTA, PIERROT;
BLACKER, RICHARD y
IMRAN, MUHAMMAD

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 744 976 T3

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

DESCRIPCIÓN

Artículo recubierto con recubrimiento de baja emisividad que tiene una capa con base de estannato de cinc entre capas reflectantes de ir para reducir el veteado y método correspondiente

Esta invención se refiere a un artículo recubierto que incluye un recubrimiento de baja emisividad. En determinadas realizaciones ilustrativas, el artículo recubierto puede tratarse con calor (p. ej., templado térmicamente, curvado con calor y/o reforzado con calor). Los artículos recubiertos según determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención pueden utilizarse en el contexto de parabrisas para vehículos (p. ej., en forma laminada), unidades de ventana con insulating glass (vidrio aislante - IG), otros tipos de ventanas, o en cualquier otra aplicación adecuada.

Antecedentes de la invención

Los artículos recubiertos se conocen en la técnica para usar en aplicaciones de ventana como parabrisas para vehículos, unidades de ventana con insulating glass (vidrio aislante - IG), ventanas monolíticas de vehículo y/o similares. Se sabe que en algunos casos es conveniente tratar con calor (p. ej., temprar térmicamente, curvar con calor y/o reforzar con calor) tales artículos recubiertos para el templado, curvatura o similar, en determinados casos ilustrativos. Por ejemplo, los parabrisas para vehículos constan de un par de sustratos de vidrio que se curvan con calor y se laminan juntos mediante una capa adhesiva (p. ej., una capa con base de PVB). Uno de los sustratos de vidrio puede tener un recubrimiento sobre el mismo que se somete al tratamiento térmico junto con el vidrio.

En ciertas situaciones, los diseñadores de artículos recubiertos con frecuencia se esfuerzan en ofrecer una combinación de transmisión altamente visible, color sustancialmente neutro, baja emisividad (o emitancia) y baja resistencia laminar (R_s). Una elevada transmisión visible puede permitir que los artículos recubiertos sean más deseables en aplicaciones como parabrisas para vehículos o similares, mientras que las características de baja emisividad y baja resistencia laminar permiten que tales artículos recubiertos bloqueen cantidades significativas de radiación IR para reducir, por ejemplo, el calentamiento no deseado del interior de vehículos o edificios.

En aplicaciones tales como parabrisas para vehículos que requieren una transmisión visible de al menos 70 %, o incluso al menos 75 %, el artículo recubierto debe curvarse y tratarse con calor. El curvado se realiza a menudo dejando que un artículo de vidrio recubierto se combe mientras se trata con calor de una forma conocida. El tratamiento térmico de tales artículos recubiertos requiere el uso de temperatura(s) de al menos 580 °C, más preferiblemente de al menos aproximadamente 600 °C y con frecuencia de al menos 620 °C, durante aproximadamente 5-10 minutos o más.

Desafortunadamente, un curvado excesivo con tratamiento térmico en la fabricación de parabrisas provoca con frecuencia que estos artículos recubiertos sufran el daño conocido como veteado. Los defectos de veteado se producen esencialmente por el agrietado del recubrimiento. El veteado aparece en un parabrisas durante el proceso de curvado, y se observa después de completar el proceso de curvado. Se detecta como una distorsión óptica similar a una "fisura" vertical en el parabrisas. En determinados ejemplos ilustrativos, los defectos de veteado en parabrisas suelen ser de aproximadamente 5 mm de longitud y aproximadamente 100 µm de anchura, y varios micrómetros de profundidad. Con determinados artículos recubiertos, el veteado se produce cuando el artículo recubierto se curva con calor hasta un grado significativo. Se cree que el daño del veteado se produce por altos grados de curvatura durante el tratamiento térmico.

La Fig. 1 se proporciona para el propósito de explicar el grado de curvatura de un artículo de vidrio recubierto, tal como un parabrisas para vehículos. La Fig. 1 es una vista en sección transversal de un parabrisas para vehículos curvado. El parámetro "x" en la Fig. 1 representa el grado de curvatura en el parabrisas, y se conoce como valor de convexidad de la línea central. El valor x de convexidad de la línea central es la distancia desde el vértice de la superficie interior del parabrisas trazada bajando recto hasta una línea (véase la línea de puntos en la Fig. 1) que conecta los dos extremos del parabrisas. Este valor x de convexidad de la línea central representa el grado de curvatura (o profundidad de curvatura) en el parabrisas; cuanto mayor es el valor x, mayor es el grado de curvatura en el parabrisas. La Fig. 2 es una vista en sección transversal de un parabrisas para vehículos curvado con calor (p. ej., de la Fig. 1, o una realización de la presente memoria) que incluye un primer y segundo sustrato 1, 40 de vidrio curvado con calor laminados entre sí a través de una capa 42 que incluye polímero (p. ej., de, o que incluye, PVB o cualquier otro material adecuado que incluya polímero), donde el recubrimiento 30 de baja emisividad se proporciona en uno de los sustratos. Aunque muchos parabrisas conocidos son capaces de soportar curvaturas de aproximadamente 18 mm (es decir, un valor x de convexidad de la línea central de aproximadamente 18 mm), a menudo no pueden soportar una curvatura mayor sin sufrir un daño de veteado fatídico.

Considérese el siguiente artículo recubierto con la pila de capas enumeradas a continuación, donde las capas están enumeradas en orden desde el sustrato de vidrio hacia fuera.

Sustrato de vidrio
 TiO₂
 Si₃N₄
 ZnO
 Ag

NiCrO_x
 SnO_2
 Si_3N_4
 ZnO
 Ag
 NiCrO_x
 SnO_2
 Si_3N_4

Aunque el artículo recubierto mencionado anteriormente puede tratarse con calor, no puede soportar grados significativos de curvatura con calor sin sufrir un daño de veteado fatídico. Por ejemplo, dicho artículo recubierto sufre un daño de veteado fatídico en unos valores x de convexidad de la línea central de aproximadamente 22-23 mm o más (es decir, una curvatura de aproximadamente 22-23 mm o más profunda).

Los expertos en la técnica apreciarán que algunas veces exista la necesidad de un parabrisas para vehículos que se curve en una medida significativa (p. ej. que se curve hasta un valor x de convexidad de la línea central de al menos aproximadamente 24 mm, a veces al menos aproximadamente 26 mm, o al menos 28 mm, o incluso al menos 30 o 32 mm en determinadas situaciones).

Desafortunadamente, el artículo recubierto descrito anteriormente no puede utilizarse en tales aplicaciones porque no puede soportar grados tan altos de curvatura sin sufrir un daño de veteado fatídico.

Considérese además el siguiente artículo recubierto con la pila de capas enumeradas abajo, en donde las capas se enumeran en orden desde el sustrato de vidrio hacia fuera (espesor en Ångström).

Sustrato de vidrio	
Si_3N_4	186 Å
ZnAlO_x	107 Å
Ag	107 Å
NiCrO_x	30 Å
SnO_2	520 Å
Si_3N_4	131 Å
ZnAlO_x	119 Å
Ag	103 Å
NiCrO_x	33 Å
SnO_2	120 Å
Si_3N_4	320 Å

Aunque el artículo recubierto mencionado anteriormente proporciona resultados satisfactorios en muchos casos, también está sujeto a veteado en aplicaciones de elevada curvatura (durante el tratamiento térmico) utilizadas en parabrisas. De nuevo, los expertos en la técnica apreciarán que a veces exista la necesidad de un parabrisas para vehículos que se curve en una medida significativa (p. ej., que se curve hasta un valor x de convexidad de la línea central de al menos aproximadamente 24 mm, a veces al menos aproximadamente 26 mm, o al menos 28 mm, o incluso al menos 30 o 32 mm en ciertas situaciones). Desafortunadamente, el artículo recubierto descrito anteriormente no puede utilizarse en tales aplicaciones porque no puede soportar grados tan altos de curvatura sin sufrir un daño de veteado fatídico.

Además, en el parabrisas para vehículos o en otras aplicaciones como unidades de ventana con insulating glass (vidrio aislante - IG), tratamientos térmicos prolongados a altas temperaturas tienden a hacer que el artículo recubierto mencionado anteriormente sufra disminuciones significativas de transmisión visible, cambios significativos en cierto(s) valor(es) de color, y aumentos significativos de resistencia laminar (R_s). Por tanto, existe la posibilidad de mejorar uno o más de estos aspectos. De forma adicional, el artículo recubierto mencionado anteriormente es susceptible al rayado en ciertos casos, y a veces también se caracteriza por valores de turbidez altos después del tratamiento térmico en ciertos casos.

El documento WO 2007/110552 A2 describe un sistema multicapa de baja emisividad muy resistente al calor para sustratos transparentes, y en particular para paneles de vidrio que comprende, comenzando por el sustrato, al menos: un recubrimiento antirreflectante inferior, que consiste en varias capas parciales y que incluye una capa que consiste esencialmente en ZnO a la que es adyacente una capa funcional con base de plata, una capa de bloqueo esencialmente metálica situada encima de la capa con base de plata, un recubrimiento antirreflectante superior, que consiste en varias capas parciales, y un recubrimiento superior, que consiste posiblemente en varias capas parciales. El recubrimiento antirreflectante superior comprende: una capa parcial de ZnO o un óxido mixto de ZnMeOx que contiene ZnO o una sucesión de capas de óxidos mixtos de tipo ZnO : Al/ZnMeOx , una capa parcial de Si_3N_4 o SixOyNz y, entre estas dos capas parciales, una capa separadora con un espesor de 0,5 a 5 nm, que consiste en un óxido de metal o un óxido mixto con una red cristalina cúbica, que evita el contacto directo entre estas dos capas parciales. La capa separadora intermedia,

según dicho documento, hace posible que las propiedades mecánicas y químicas del sistema multicapa se mejoren aún más y que los paneles de vidrio recubiertos obtenidos sean muy resistentes a la manipulación técnica.

En vista de lo anterior, será evidente para los expertos en la técnica que existe una necesidad de artículos recubiertos que sean capaces de uno o más de (a) curvarse en mayor medida en aplicaciones como parabrisas para vehículos o similares, (b) poder mantener características ópticas aceptables cuando estén curvados en dichas medidas, (c) obtener una estabilidad térmica buena o mejorada con respecto a la transmisión visible, al color, a la emisividad (o emitancia) y/o a la resistencia laminar (R_s); y/o (d) obtener una durabilidad mecánica buena como resistencia al rayado y reducción de veteado. En determinadas realizaciones ilustrativas, puede desearse conseguir una o más de estas características.

La presente invención proporciona una solución según el objeto de las reivindicaciones independientes.

Breve resumen de realizaciones ilustrativas de la invención

Determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención se refieren a un recubrimiento de baja emisividad. En determinadas realizaciones ilustrativas, el artículo recubierto puede tratarse con calor (p. ej. templado térmicamente, curvado con calor y/o reforzado con calor) al fabricar un parabrisa para vehículo o similar. En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, el recubrimiento de baja emisividad incluye una capa con base de estannato de cinc proporcionada sobre una capa con base de óxido de estaño, en una parte central de la pila de capas entre la primera y la segunda capa reflectante de IR (p. ej., las capas con base de Ag). En determinadas realizaciones ilustrativas, la capa con base de estannato de cinc se proporciona entre la capa con base de óxido de estaño superpuesta y en contacto con esta y una capa de nitruro de silicio superpuesta, de modo que la pila de capas entre las capas reflectantes de IR, alejándose desde el sustrato de vidrio, comprende capas que comprenden los siguientes materiales: vidrio ... Ag ... SnO/ZnSnO/SiN ... Ag Se ha descubierto sorprendentemente que esta pila de capas reduce significativamente problemas de veteado con el tratamiento térmico, proporcionando así un artículo recubierto más duradero y/o un parabrisa que puede curvarse en un mayor grado sin sufrir un daño de veteado fatídico. Los artículos recubiertos según determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención pueden utilizarse en el contexto de parabrisas para vehículos (p. ej., en forma laminada), unidades de ventana con insulating glass (vidrio aislante - IG), otros tipos de ventanas, o en cualquier otra aplicación adecuada.

En determinados ejemplos de esta invención, los artículos recubiertos con dicha pila de capas pueden curvarse por calor hasta un valor "x" de convexidad de la línea central de al menos aproximadamente 24 mm, más preferiblemente al menos aproximadamente 26 mm, más preferiblemente al menos 28 mm, aún más preferiblemente al menos 30 mm, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 32 mm, más preferiblemente al menos aproximadamente 34 mm, y a veces al menos aproximadamente 36 mm, sin sufrir un daño de veteado significativo o fatídico.

En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, es posible que dicha pila de capas que comprende: vidrio ... Ag ... SnO/ZnSnO/SiN ... Ag ... pueda mejorar la durabilidad mecánica en aplicaciones tales como parabrisas para vehículos y/o similares.

Estos resultados sorprendentes, que en ciertos casos están asociados al uso de la combinación de la parte de la pila de capas de vidrio ... Ag ... SnO/ZnSnO/SiN ... Ag ..., son muy ventajosos puesto que la reducción del daño de veteado, la capacidad de curvado y/o la resistencia al rayado mejorada son características normalmente deseadas en artículos recubiertos tales como ventanas para vehículos, unidades de ventana con insulating glass (vidrio aislante - IG), y/o similares.

En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención se proporciona un método para fabricar un parabrisa para vehículos, comprendiendo el método: tener o proporcionar un recubrimiento sobre un sustrato de vidrio, comprendiendo el recubrimiento una primera y segunda capa que comprende plata con al menos las siguientes capas entre las mismas alejándose desde el sustrato de vidrio: una capa de contacto sobre, y en contacto con, la primera capa que comprende plata, una capa que comprende óxido de estaño sobre al menos la capa de contacto, una capa que comprende estannato de cinc sobre, y en contacto con, la capa que comprende estannato de cinc, y una capa que comprende óxido de cinc sobre al menos la capa que comprende nitruro de silicio; y curvar con calor el sustrato de vidrio con el recubrimiento sobre el mismo hasta un grado que tenga un valor "x" de convexidad de la línea central de al menos aproximadamente 28 mm sin experimentar daño significativo de veteado debido al curvado con calor.

En otros ejemplos de esta invención se proporciona un artículo recubierto que comprende un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el recubrimiento desde el sustrato de vidrio hacia fuera: una capa que comprende nitruro de silicio; una primera capa que comprende óxido de cinc situada sobre la capa que comprende óxido de estaño y en contacto con esta; una primera capa reflectante de infrarrojos (IR) situada sobre la capa que comprende óxido de cinc y en contacto con esta; una capa que comprende óxido de estaño situada sobre la primera capa reflectante de IR; una capa que comprende estannato de cinc situada sobre la capa que comprende óxido de estaño; una capa que comprende nitruro de silicio situada sobre la capa que comprende estannato de cinc; una segunda capa reflectante de IR situada sobre la capa que comprende nitruro de silicio; y al menos otra capa dieléctrica situada sobre la segunda capa reflectante de IR.

En otras realizaciones adicionales de esta invención se proporciona un método para fabricar un artículo recubierto, comprendiendo el método: tratar térmicamente un sustrato de vidrio con un recubrimiento sobre el mismo, comprendiendo el recubrimiento una primera y segunda capa que comprenden plata con al menos una capa que comprende estannato de cinc entre las mismas, en donde la capa que comprende estannato de cinc se proporciona entre al menos una capa que comprende óxido de estaño y una capa que comprende nitrato de silicio, en donde la capa que comprende estannato de cinc está situada sobre, y en contacto con, la capa que comprende óxido de estaño; y curvar con calor el sustrato de vidrio con el recubrimiento sobre el mismo sin experimentar un daño significativo de veteado debido al curvado con calor.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un diagrama esquemático que ilustra el valor ("x") de convexidad de la línea central de un parabrisas de vehículo curvado u otro artículo recubierto curvado.

La Fig. 2 es una vista en sección transversal del parabrisas de vehículo curvado de la Fig. 1, o de una realización adecuada de esta invención.

La Fig. 3 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto según una realización ilustrativa de esta invención.

Descripción detallada de ejemplos de la invención

Los artículos recubiertos de la presente memoria pueden usarse en aplicaciones tales como parabrisas curvados para vehículos, otros tipos de ventanas de vehículo y/o cualquier otra aplicación adecuada tal como una unidad con insulating glass (vidrio aislante - IG) o de ventana monolítica.

Determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención se refieren a un recubrimiento 30 de baja emisividad utilizado en relación con un parabrisas de vehículo o similar. En determinadas realizaciones ilustrativas, el artículo recubierto puede tratarse con calor (p. ej. templado térmicamente, curvado con calor y/o reforzado con calor) al fabricar un parabrisas para vehículo o similar. En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, el recubrimiento 30 de baja emisividad incluye una capa 14 con base de estannato de cinc proporcionada sobre una capa 13 con base de óxido de estaño, en una parte central de la pila de capas entre la primera y la segunda capa reflectante 9 y 19 de IR (p. ej., véase la Fig. 3). En determinadas realizaciones ilustrativas, la capa 14 con base de estannato de cinc se proporciona entre, y en contacto con, la capa 13 con base de óxido de estaño superpuesta y una capa 15 de nitrato de silicio superpuesta, de modo que la pila de capas entre las capas reflectantes 9 y 19 de IR, alejándose desde el sustrato 1 de vidrio, comprende capas que comprenden los siguientes materiales: vidrio ... Ag ... SnO/ZnSnO/SiN ... Ag Cabe señalar que el estannato de cinc es una combinación de óxido de cinc/estaño. Se ha descubierto sorprendentemente que esta pila de capas reduce significativamente problemas de veteado con el tratamiento térmico, proporcionando así un artículo recubierto más duradero y/o un parabrisas que puede curvarse en un mayor grado sin sufrir un daño de veteado fatídico. En otras palabras, de forma inesperada se ha descubierto que el uso de estas capas con base de estannato de cinc, entre capas que incluyen óxido de estaño y nitrato de silicio, da lugar a una capacidad de curvado significativamente mejorada de los artículos recubiertos en aplicaciones tales como parabrisas para vehículos o similares. En particular, se ha descubierto de forma sorprendente que proporcionar dicha pila de capas permite que un artículo recubierto se curve hasta un grado significativamente mayor sin sufrir un daño de veteado significativo o fatídico en determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención. Los artículos recubiertos según determinados ejemplos de esta invención pueden utilizarse en el contexto de parabrisas para vehículos, unidades de ventana con insulating glass (vidrio aislante - IG), otro tipo de ventanas, o en cualquier otra aplicación adecuada.

El segundo recubrimiento convencional mostrado anteriormente en la sección de antecedentes tiene una pila típica de capas que contiene una capa de óxido de estaño como la capa dieléctrica principal central. Esta capa con frecuencia se deposita a partir de dos cátodos de estaño durante un proceso de deposición mediante metalizado por bombardeo iónico. Este óxido de estaño experimenta una cristalización durante el tratamiento térmico (p. ej., como en el templado o el curvado del parabrisas), que está asociada a un cambio significativo en la tensión de esta capa que pasa de una fuerte tensión de compresión al depositarse a una tensión menor o incluso a una tensión de tracción después del heat treatment (tratamiento térmico - HT). Este cambio de tensión puede producirse muy rápidamente a determinadas temperaturas durante el ciclo de calentamiento. Por el contrario, se ha descubierto que la capa con base de estannato 14 de cinc (ZnSnO) en determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, entre capas que comprenden óxido 13 de estaño y nitrato 15 de silicio, no experimenta el mismo cambio de cristalización en el calentamiento/curvado, y permanece prácticamente amorfa después del calentamiento durante el tratamiento térmico. Sin embargo, puede existir un cambio de tensión en la capa con base de estannato de cinc con el calentamiento, que es menos rápido que la que se produce con la capa de óxido de estaño. Este cambio de tensión se produce a una temperatura más elevada para la capa con base de estannato 14 de cinc que para la capa de óxido de estaño en el recubrimiento convencional. Por ejemplo, este cambio de tensión puede producirse a aproximadamente 400 °C para la capa con base de estannato 14 de cinc, en comparación con aproximadamente 360 °C para la capa dieléctrica central de óxido de estaño en el recubrimiento convencional. Sobre la base de resultados experimentales, se ha descubierto que el uso de (a) vidrio ... Ag ... SnO/ZnSnO/SiN ... Ag ... según determinadas realizaciones de esta invención en lugar del convencional (b) vidrio ... Ag ... SnO/SiN ... Ag reduce el efecto no deseable del veteado. Además, se ha descubierto que el orden de la capa 14 con base de estannato de

cinc (ZnSnO) estando por encima de la capa 13 con base de óxido de estaño es especialmente importante también en la reducción del veteado, porque la inversión del orden de estas dos capas no tiene ningún impacto o ninguno negativo y se sigue obteniendo el veteado. Cuando se curvan a los mismos grados de curvatura, los parabrisas, como se muestra en las Figs. 1-3, que tienen un recubrimiento de la Fig. 3, muestran poco o ningún veteado, mientras que los parabrisas que tienen el recubrimiento mostrado en la sección de antecedentes tienen veteado.

En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, puede conseguirse una durabilidad mecánica mejorada y/o un daño reducido tras el tratamiento térmico cuando se depositan capas 9, 19 con base de plata estables termodinámicamente, y se cree que el uso de la capa que comprende estannato 14 de cinc entre las capas que comprenden óxido de estaño 13 y nitruro 15 de silicio contribuye a proporcionar estabilidad a estas capas con base de plata durante el tratamiento y/o curvado térmico aunque no es necesario que el estannato de cinc esté en contacto directo con la plata en determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención. En otras palabras, se ha descubierto inesperadamente que proporcionando la capa que comprende estannato 14 de cinc entre capas que comprenden óxido 13 de estaño y nitruro 15 de silicio puede conseguirse una capacidad de curvado significativamente mejorada.

En determinados ejemplos de esta invención, los artículos recubiertos con dicha pila de capas pueden curvarse con calor hasta un valor "x" de convexidad de la línea central de al menos aproximadamente 24 mm (p. ej., véase la Fig. 1), más preferiblemente de al menos aproximadamente 26 mm, más preferiblemente de al menos aproximadamente 28 mm, aún más preferiblemente de al menos aproximadamente 30 mm, aún más preferiblemente de al menos aproximadamente 32 mm, más preferiblemente de al menos aproximadamente 34 mm, y a veces al menos de aproximadamente 36 mm, sin sufrir un daño de veteado significativo o fatídico. En determinadas realizaciones de esta invención, es posible que la capa que comprende estannato 14 de cinc entre capas que comprenden óxido 13 de estaño y nitruro 15 de silicio pueda mejorar también la durabilidad mecánica (p. ej., la resistencia al rayado) en aplicaciones como parabrisas para vehículos, unidades de ventana con insulating glass (vidrio aislante - IG), ventanas monolíticas y/o similares.

Estos resultados sorprendentes, que en determinados casos ilustrativos están asociados al uso de la combinación de la parte de la pila de capas de vidrio ... Ag ... SnO/ZnSnO/SiN ... Ag ..., son muy ventajosos puesto que la reducción del daño de veteado, de la capacidad de curvado y/o de la resistencia al rayado suelen ser características deseadas en artículos recubiertos tales como ventanas para vehículos, unidades de ventana con insulating glass (vidrio aislante - IG); y/o similares. En determinadas realizaciones ilustrativas, la capa dieléctrica 14 con base de estannato de cinc (p. ej., ZnSnO o similar) puede incluir 52 % más de Zn que de Sn en peso. Por ejemplo, la capa 14 con base de estannato de cinc puede incluir aproximadamente 52 % de Zn y aproximadamente 48 % de Sn (además del oxígeno) en determinados ejemplos de esta invención. Así, por ejemplo, la capa con base de estannato de cinc puede depositarse mediante metalizado por bombardeo iónico utilizando un anticátodo metálico que comprenda aproximadamente 52 % de Zn y aproximadamente 48 % de Sn en determinados ejemplos de esta invención. Opcionalmente, la capa 14 con base de estannato de cinc puede doparse con otros metales como Al o similares.

Opcionalmente, la provisión de una capa de sobrerrecubrimiento de óxido de circonio o que lo incluya (no mostrada) o similar puede reducir y/o eliminar dichos problemas de estabilidad térmica. En particular, en determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, el uso de una capa de sobrerrecubrimiento que incluye óxido de circonio en combinación con el vidrio ... Ag ... SnO/ZnSnO/SiN ... Ag ... puede dar lugar a un artículo recubierto que no sufra problemas significativos de estabilidad térmica (p. ej., el artículo recubierto puede proporcionar una transmisión visible inaceptable, valores de a^* y/o b^* después del tratamiento térmico y el curvado).

Ventajas ilustrativas asociadas a determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención incluyen un artículo recubierto que es capaz de incluir uno o más de: (a) curvarse a mayores grados en aplicaciones como parabrisas para vehículos o similares, (b) poder mantener características ópticas aceptables cuando se curva a dichos grados, (c) reducir el daño de veteado tras el tratamiento térmico y el curvado, (d) producir una estabilidad térmica mejorada o buena con respecto a la transmisión visible, color, emisividad (o emitancia) y/o resistencia laminar (R_s); (e) ofrecer una durabilidad mecánica mejorada. En determinadas realizaciones ilustrativas, puede conseguirse una o más de estas características/ventajas.

En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, el recubrimiento incluye una pila de plata doble, aunque esta invención no se limita a ello en todos los casos (p. ej., en determinados casos pueden utilizarse tres capas con base de plata). Por ejemplo, en determinados ejemplos de esta invención, los artículos recubiertos tratados térmicamente y/o curvados térmicamente que tienen múltiples capas reflectantes de IR (p. ej., dos capas con base de plata separadas) son capaces de proporcionar una resistencia laminar (R_s) inferior o igual a 3,0 (más preferiblemente inferior o igual a 2,5, aún más preferiblemente inferior o igual a 2,1, y con máxima preferencia inferior o igual a 2,0). En determinados ejemplos, después del tratamiento térmico y medido de forma monolítica y/o laminada, los artículos recubiertos de la presente memoria son capaces de ofrecer una transmisión visible (Iluminante C, 2°) de al menos aproximadamente 70 %, más preferiblemente de al menos aproximadamente 75 %, y con máxima preferencia aproximadamente 76 %.

Los términos "tratamiento térmico" y "tratado térmicamente", como se utilizan en la presente descripción, significan calentar el artículo a una temperatura suficiente para alcanzar el templeado térmico, el curvado térmico y/o el refuerzo térmico del artículo recubierto que incluye vidrio. Esta definición incluye, por ejemplo, calentar un artículo recubierto

en una estufa o un horno a una temperatura de al menos aproximadamente 580 °C, con mayor preferencia al menos aproximadamente 600 °C, durante un período suficiente para permitir el templado, el curvado y/o el refuerzo térmico: En algunos casos, el HT puede durar al menos aproximadamente 4 o 5 minutos o más.

El curvado puede realizarse de cualquier modo adecuado. Por ejemplo, y sin limitación, al conformar un parabrisas que incluya un par de sustratos de vidrio, pueden situarse dos sustratos de vidrio planos (al menos uno con un recubrimiento sobre él) en un horno de curvado (p. ej., en un molde de curvado) de forma superpuesta intercalando un polvo lubricante opcional como hidrogenocarbonato de sodio, cerita, óxido de magnesio, sílice o similar entre las superficies de contacto de los dos sustratos de vidrio. Los sustratos de vidrio se calientan a continuación utilizando elementos de calentamiento que emiten infrarrojos (IR) a una(s) temperatura(s) de procesamiento cerca de un punto de reblandecimiento del vidrio (p. ej., de aproximadamente 550 a 850 °C, más preferiblemente de aproximadamente 580 a 750 °C) para reblandecer los sustratos de vidrio superpuestos. Tras el reblandecimiento, los sustratos de vidrio (incluyendo cualquier recubrimiento de control solar, tal como un recubrimiento de baja emisividad sobre los mismos) se curvan por su peso muerto (es decir, alabeo) a lo largo de una superficie moldeadora de un molde de curvado (no mostrado) en la forma curvada deseada apropiada para el parabrisas para vehículos que se está fabricando. Opcionalmente, puede utilizarse una prensa de curvado después de que el vidrio esté suficientemente ablandado (p. ej., se puede efectuar un curvado con prensa como la etapa final antes de enfriar el vidrio). Después de curvarse con calor de este modo, los sustratos de vidrio curvados (con el recubrimiento de control solar aún en el sustrato curvado) se separan uno de otro, y se interpone entre los mismos una lámina intercalada que incluye un polímero (p. ej., PVB). Los sustratos de vidrio curvados se laminan entre sí continuación a través de la capa intermedia que incluye un polímero (p. ej., PVB) para formar el parabrisas para vehículos resultante.

La Fig. 3 es una vista en sección transversal lateral de un artículo recubierto según un ejemplo no limitativo de esta invención. El artículo recubierto incluye el sustrato 1 (p. ej., sustrato de vidrio transparente, verde, bronce o verde azulado de aproximadamente 1,0 a 10,0 mm de espesor, más preferiblemente de aproximadamente 1,0 mm a 3,5 mm de espesor) y un recubrimiento 30 (o sistema de capas) proporcionado sobre el sustrato 1 ya sea directa o indirectamente. El recubrimiento 30 (o sistema de capas) incluye: fondo de nitrato de silicio que incluye una capa dieléctrica 3 que puede ser de Si_3N_4 , del tipo enriquecido con Si para reducir la turbidez, o de cualquier otra estequiometría en distintas realizaciones de esta invención, primera capa 7 de contacto inferior (que está en contacto con la capa reflectante 9 de IR), primera capa reflectante 9 de infrarrojos (IR) conductora y preferiblemente metálica, primera capa 11 de contacto superior (que está en contacto con la capa 9), capa dieléctrica 13 de óxido de estaño o que lo incluye (que puede depositarse en una o varias etapas en diferentes realizaciones de esta invención), capa dieléctrica 14 que comprende estannato de cinc sobre la capa 13 con base de óxido de estaño y en contacto con esta, otra capa 15 dieléctrica que incluye nitrato de silicio que puede o no incluir algún óxido, segunda capa 17 de contacto inferior (que está en contacto con la capa reflectante 19 de IR), segunda capa reflectante 19 de IR conductora y preferiblemente metálica, segunda capa 21 de contacto superior (que está en contacto con la capa 19), capa dieléctrica 23, y capa 25 que incluye nitrato de silicio, y por último una capa dieléctrica protectora opcional de óxido de circonio o que lo incluye o similar (no mostrado). Las capas 7, 11, 17 y 21 de "contacto" hacen contacto, cada una, con al menos una capa reflectante de IR (p. ej., una capa con base de Ag). Las capas 2-25 mencionadas anteriormente componen un recubrimiento 30 de baja emisividad que se proporciona en el sustrato 1 de vidrio o plástico.

En los casos monolíticos, el artículo recubierto incluye solo un sustrato 1 de vidrio, como se ilustra en la Fig. 1. Sin embargo, los artículos recubiertos monolíticos de la presente descripción pueden utilizarse en dispositivos tales como parabrisas laminados para vehículos, unidades de ventana con IG y similares. Como se muestra en la Fig. 2, una ventana laminada para vehículos como un parabrisas incluye normalmente un primer y un segundo sustrato 1 y 40 de vidrio laminados entre sí mediante una capa intermedia 42 con base de polímero (p. ej., véase la US-6.686.050, cuya descripción se incorpora en la presente memoria como referencia). Uno o ambos de estos sustratos del laminado pueden soportar un recubrimiento 30 de baja emisividad en una superficie interior del mismo en determinadas realizaciones ilustrativas (o el sustrato puede soportar el recubrimiento 30 de baja emisividad aunque el sustrato interior soporte el recubrimiento en el ejemplo mostrado en la Fig. 2). En cuanto a las unidades de ventana con insulating glass (vidrio aislante - IG), una unidad de ventana con insulating glass (vidrio aislante - IG) puede incluir dos sustratos separados. Se describe e ilustra una unidad de ventana con insulating glass (vidrio aislante - IG) ilustrativa, por ejemplo, en la patente US-6.632.491, cuya descripción se incorpora como referencia en la presente memoria. Una unidad de ventana con insulating glass (vidrio aislante - IG) ilustrativa puede incluir, por ejemplo, el sustrato 1 de vidrio recubierto mostrado en la Fig. 3 acoplado a otro sustrato de vidrio mediante separador(es), sellante(s) o similares, con una separación definida entre ellos. Este espacio entre los sustratos en las realizaciones con insulating glass (vidrio aislante - IG) puede llenarse, en algunos casos, con un gas tal como argón (Ar).

Las capas dieléctricas 3 y 15 pueden ser de nitrato de silicio o incluirlo en determinadas realizaciones de esta invención. Las capas 3 y 15 de nitrato de silicio pueden, entre otras cosas, mejorar la tratabilidad térmica de los artículos recubiertos, p. ej., tales como el templado térmico o similares, y pueden o no incluir algo de oxígeno. Las capas 3 y/o 15 de nitrato de silicio pueden ser del tipo estequiométrico (es decir, de Si_3N_4), o de forma alternativa del tipo ilustrativo enriquecido con Si en distintos ejemplos de esta invención. Por ejemplo, la capa 3 (y/o 15) de nitrato de silicio enriquecido con Si combinado con estannato 14 de cinc y/u óxido de estaño 13 bajo una capa 19 reflectante de IR con base de plata puede permitir que la plata se deposite (p. ej., mediante metalizado por bombardeo iónico o similares) de forma que haga que su resistencia laminar se reduzca en comparación con si algún o algunos otros materiales estuvieran debajo de la plata. Además, la

presencia de Si libre en una capa 3 y/o 15 de nitruro de silicio enriquecido con Si puede permitir que ciertos átomos, tales como sodio (Na), que migran fuera del vidrio 1 durante el heat treatment (tratamiento térmico - HT) sean detenidos con mayor eficacia por la capa que incluye nitruro de silicio enriquecido con Si antes de que puedan alcanzar la plata y dañarla.

5 En determinados ejemplos, cuando se usa nitruro de silicio enriquecido con Si en la capa 3 y/o 15, la capa de nitruro de silicio enriquecido con Si depositada puede caracterizarse por capa(s) de Si_xN_y , donde x/y pueden ser de 0,76 a 1,5, más preferiblemente de 0,8 a 1,4, ejemplos aún más preferiblemente de 0,85 a 1,2. Además, en determinados ejemplos, antes y/o después del tratamiento térmico, la o las capas de Si_xN_y enriquecido con Si pueden tener un índice de refracción “n” de al menos 2,05, más preferiblemente de al menos 2,07, y a veces al menos 2,10 (p. ej., 632 nm) (nota: el Si_3N_4 estequiométrico que también puede utilizarse tiene un índice “n” de 2,02-2,04). En determinados ejemplos se ha descubierto sorprendentemente que puede obtenerse una estabilidad térmica mejorada especialmente cuando la(s) capa(s) de Si_xN_y rico en Si depositada(s) tiene(n) un índice de refracción “n” de al menos 2,10, más preferiblemente de al menos 2,20, y con máxima preferencia de 2,2 a 2,4. Además, la capa de Si_xN_y rico en Si en determinados ejemplos puede tener un coeficiente de extinción “k” de al menos 0,001, más preferiblemente de al menos 0,003 (nota: el Si_3N_4 estequiométrico tiene un coeficiente de extinción “k” efectivo de 0). De nuevo, en determinados ejemplos, se ha descubierto sorprendentemente que puede obtenerse una estabilidad térmica mejorada cuando “k” para la(s) capa(s) de Si_xN_y rico en Si es de 0,001 a 0,05 cuando se deposita (550 nm). Se observa que n y k tienden a disminuir debido al tratamiento térmico.

20 Cualquiera y/o todas las capas de nitruro de silicio descritas en la presente descripción pueden doparse con otros materiales tales como acero inoxidable o aluminio en determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención. Por ejemplo, cualquiera y/o todas las capas de nitruro de silicio explicadas en la presente descripción pueden incluir opcionalmente alrededor del 0-15 % de aluminio, más ejemplos preferiblemente de aproximadamente 1 al 10 % de aluminio, en determinados ejemplos de esta invención. El nitruro de silicio puede depositarse mediante metalizado por bombardeo iónico de un anticátodo de Si o SiAl en una atmósfera que incluya al menos gas nitrógeno en determinados ejemplos de esta invención.

30 Las capas 9 y 19 reflectantes de infrarrojos (IR) son, preferiblemente, sustancial o completamente metálicas y/o conductoras, y pueden comprender o consisten esencialmente en plata (Ag), oro, o cualquier otro material reflectante de IR adecuado. Las capas 9 y 19 reflectantes de IR contribuyen a permitir que el recubrimiento tenga características de baja emisividad y/o buen control solar. Las capas reflectantes de IR pueden, sin embargo, estar ligeramente oxidadas en determinados ejemplos de esta invención.

35 Las capas 11 y 21 de contacto superiores pueden ser de, o incluir, óxido de níquel (Ni), cromo/óxido de cromo (Cr) o un óxido de aleación de níquel, tal como óxido de cromo y níquel (NiCrO_x) u otro material o materiales adecuados, en determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención. El uso de, por ejemplo, NiCrO_x en estas capas (11 y/o 21) permite mejorar la durabilidad. El NiCrO_x de las capas 11 y/o 21 puede oxidarse totalmente en ciertas realizaciones de esta invención (es decir, totalmente estequiométrico) o, de forma alternativa, puede oxidarse solo parcialmente (es decir, subóxido). En algunos casos, las capas 11 y/o 21 de NiCrO_x pueden oxidarse al menos aproximadamente en un 50 %. Las capas 11 y/o 21 de contacto (p. ej., de óxido de Ni y/o Cr o que lo incluyan) pueden tener o no un grado de oxidación en diferentes realizaciones de esta invención. La graduación de oxidación significa que el grado de oxidación en la capa cambia a lo largo del espesor de la capa. Por ejemplo, una capa 11 y/o 21 de contacto puede graduarse para que se oxide menos en la interfaz de contacto con la capa reflectante de IR inmediatamente adyacente que en una parte de la(s) capa(s) de contacto lejana o más/la más distante de la capa reflectante de IR inmediatamente adyacente. En la patente US-6.576.349 se establecen descripciones de diversos tipos de capas de contacto con oxidación graduada cuya descripción se incorpora por la presente como referencia en la presente memoria. Las capas 11 y/o 21 de contacto (p. ej., de, o que incluyen, óxido de Ni y/o Cr) pueden ser o no continuas en distintas realizaciones de esta invención a través de toda la capa reflectante de IR subyacente.

50 La capa dieléctrica 13 puede ser de óxido de estaño o incluirlo en determinadas realizaciones de esta invención. Sin embargo, puede doparse con determinados otros materiales en otras realizaciones ilustrativas, como con Al o Zn en determinadas realizaciones ilustrativas alternativas.

55 Las capas 7 y/o 17 de contacto inferiores, en determinadas realizaciones de esta invención, son de óxido de cinc (p. ej., ZnO) o lo incluyen. El óxido de cinc de las capas 7 y/o 17 también puede contener otros materiales tales como Al (p. ej., para formar ZnAlO_x). Por ejemplo, en determinados ejemplos de esta invención, una o más capas 7, 17 de óxido de cinc pueden doparse con de aproximadamente 1 a 10 % de Al, más preferiblemente aproximadamente 1 a 5 % de Al, y con la máxima preferencia aproximadamente 1 a 4 % de Al.

60 Se proporciona una capa 14 con base de estannato de cinc sobre, y en contacto con, la capa 13 que comprende óxido de estaño, y debajo, y posiblemente en contacto con, la capa 15 de, o que incluye, nitruro de silicio en una parte central de la pila de capas entre la primera y segunda capa reflectante 9 y 19 de IR. Como se ha mencionado anteriormente, se ha descubierto sorprendentemente que esta pila de capas reduce significativamente los problemas de veteado tras el tratamiento térmico, dando lugar a un parabrisas y/o artículo recubierto más duradero que puede curvarse en un grado mayor sin sufrir un daño de veteado fatídico. En otras palabras, se ha descubierto de forma inesperada que el uso de estas capas con base de estannato de cinc entre

capas que incluyen óxido de estaño y nitruro de silicio da lugar a una capacidad de curvado significativamente mejorada de los artículos recubiertos en aplicaciones tales como parabrisas para vehículos o similares. En determinadas realizaciones alternativas, es posible dopar la capa 14 con base de estannato de cinc y/o la capa 13 con base de óxido de estaño con otros materiales tales como Al, Zn, N o similares.

La capa dieléctrica 23 puede ser de, o incluir, óxido de estaño en determinados ejemplos de esta invención. Sin embargo, la capa 23 es opcional y no es necesario proporcionarla en determinados ejemplos de esta invención. La capa dieléctrica 25 puede ser de, o incluir, nitruro de silicio (p. ej., Si_3N_4) o cualquier otro material adecuado en determinados ejemplos de esta invención. De forma opcional, pueden proporcionarse otras capas encima de la capa 25. La capa 25 se proporciona para conseguir durabilidad y para proteger las capas subyacentes durante el tratamiento térmico y/o el uso ambiental. En determinados ejemplos, la capa 25 puede tener un índice de refracción (n) de aproximadamente 1,9 a 2,2, más preferiblemente de aproximadamente 1,95 a 2,05. Opcionalmente, la provisión de una capa de sobrerrecubrimiento de óxido de, o que incluya, circonio (no mostrada) puede reducir y/o eliminar algunos problemas de estabilidad térmica.

En determinadas realizaciones ilustrativas, se ha descubierto que se consiguen buenas propiedades ópticas cuando el espesor total de la combinación de la capa 14 con base de estannato de cinc y la capa 13 que incluye óxido de estaño es de aproximadamente 430 a 650 Å, más preferiblemente de aproximadamente 460 a 600 Å, y con máxima preferencia de aproximadamente 500 a 540 Å. En determinadas realizaciones ilustrativas, la capa 14 con base de estannato de cinc y la capa 13 que incluye óxido de estaño tienen aproximadamente el mismo espesor, y no difieren en espesor entre sí en más de aproximadamente 100 Å, más preferiblemente en no más de aproximadamente 60 o 30 Å. Cada una de las capas 13 y 14 es más espesa que la capa 15 con base de nitruro de silicio en determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, preferiblemente en al menos aproximadamente 50 Å, más preferiblemente en al menos aproximadamente 75 o 100 Å.

También pueden proporcionarse otra(s) capas (s) por debajo o por encima del recubrimiento ilustrado. Por tanto, aunque el sistema de capas o recubrimiento está "encima" o "soportado por" el sustrato 1 (directa o indirectamente), puede(n) proporcionarse otra(s) capa(s) entre los mismos. Así, por ejemplo, el recubrimiento de la Fig. 3 puede considerarse "sobre" y "soportado por" el sustrato 1 incluso si se proporcionan otras capas entre la capa 3 y el sustrato 1. Además, pueden eliminarse determinadas capas del recubrimiento ilustrado en determinadas realizaciones, mientras que pueden añadirse otras entre las diversas capas, o las diferentes capas pueden dividirse en otra(s) capas(s) añadidas entre las secciones divididas en otras realizaciones de esta invención, sin abandonar el espíritu general de determinadas realizaciones de esta invención.

Aunque pueden utilizarse diversos espesores y materiales en las capas en distintas realizaciones de esta invención, los espesores y materiales ilustrativos para las capas respectivas sobre el sustrato 1 de vidrio de la realización de la Fig. 3 son los siguientes, desde el sustrato de vidrio hacia fuera:

Materiales/espesores ilustrativos; Realización de la Fig. 3			
Capa	Intervalo preferido (Å)	Más preferido (Å)	Ejemplo (Å)
Vidrio (1-10 mm de espesor)			
Si_xN_y (capa 3)	40-450 Å	70-300 Å	186 Å
ZnAlO_x (capa 7)	10-300 Å	40-150 Å	107 Å
Ag (capa 9)	50-250 Å	80-120 Å	107 Å
NiCrO_x (capa 11)	10-100 Å	12-40 Å	30 Å
SnO_2 (capa 13)	100-500 Å	200-320 Å	260 Å
ZnSnO (capa 14)	100-500 Å	200-320 Å	260 Å
Si_xN_y (capa 15)	50-450 Å	80-200 Å	131 Å
ZnAlO_x (capa 17)	10-300 Å	40-150 Å	119 Å
Ag (capa 19)	50-250 Å	80-220 Å	103 Å
NiCrO_x (capa 21)	10-100 Å	20-45 Å	33 Å
SnO_2 (capa 23)	0-750 Å	70-180 Å	120 Å
Si_3N_4 (capa 25)	10-750 Å	190-400 Å	320 Å

En determinados ejemplos de esta invención, los artículos recubiertos de la presente descripción pueden tener las siguientes características ópticas y solares cuando se miden monolíticamente (antes de cualquier tratamiento térmico opcional). Las sheet resistances (resistencias laminares - R_s) de la presente descripción tienen en cuenta todas las capas reflectantes de IR (p. ej., las capas 9, 19 de plata).

Característica	Características ópticas/solares (monolítico; pre-HT)		
	General	Más preferida	Máxima preferencia
R_s (ohms/cuadrado):	$\leq 5,0$	$\leq 4,0$	$\leq 3,0$
E_n :	$\leq 0,07$	$\leq 0,04$	$\leq 0,03$

T_{vis} (Iluminante C, 2°): $\geq 70 \%$ $\geq 75 \%$ $\geq 77 \%$

En algunos ejemplos, los artículos recubiertos de esta invención pueden tener las siguientes características, medidas por ejemplo monolíticamente, después del heat treatment (tratamiento térmico - HT):

Característica	Características ópticas/solares (monolítico; después del HT)		
	General	Más preferida	Máxima preferencia
R_s (ohms/cuadrado):	$\leq 3,0$	$\leq 2,5$	$\leq 2,1$ (o $\leq 2,0$)
E_n :	$\leq 0,07$	$\leq 0,04$	$\leq 0,03$
T_{vis} (Iluminante C, 2°):	$\geq 75 \%$	$\geq 78 \%$	$\geq 80 \%$
Turbidez transmitida:	$\leq 0,5$	$\leq 0,4$	$\leq 0,38$

Además, en determinados ejemplos laminados de esta invención, los artículos recubiertos en la presente memoria que se han tratado térmicamente hasta un grado suficiente para el templado (y opcionalmente el curvado con calor), y que se han laminado (a través de una capa intermedia que incluye un polímero y/o aceite para compensar el índice de reflexión) a otro sustrato de vidrio, pueden tener las siguientes características ópticas/solares.

Características ópticas ilustrativas (Laminado: después del HT)

Característica	General	Más preferida
T_{vis} (o TY) (Iluminante C, 2°):	$\geq 70 \%$	$\geq 75 \%$
a^*_i (Iluminante C 2°):	-6 a +1,0	-5 a 0,0
b^*_i (Iluminante C, 2°):	-2,0 a +8,0	0,0 a 6,0
L^* (Iluminante C, 2°):	80-95	88-95
$R_i Y$ (Iluminante C, 2°):	1 a 13 %	1 a 12 %
a^*_i (Iluminante C, 2°):	-5,0 a + 2,0	-4,0 a +0,5
b^*_f (Iluminante C, 2°):	-14,0 a + 10,0	-10,0 a +3,5
L^* (Iluminante C, 2°):	30-45	33-41
$R_g Y$ (Iluminante C, 2°):	1 a 12 %	1 a 10 %
a^*_g (Iluminante C, 2°):	-5,0 a + 3,0	-2,5 a + 2,5
b^*_g (Iluminante C, 2°):	-20,0 a +10,0	-15,0 a 0
L^* (Iluminante C, 2°):	30-40	33-38
Turbidez (transmisiva):	$\leq 0,6$	$\leq 0,5$

Los siguientes ejemplos se proporcionan únicamente a título ilustrativo y no pretenden ser limitativos, a menos que se reivindique específicamente.

Ejemplos

El siguiente ejemplo se fabricó mediante metalizado por bombardeo iónico sobre un sustrato 1 de vidrio transparente, de modo que tuviera aproximadamente la pila de capas establecida más abajo. Este ejemplo es según un ejemplo de esta invención como se muestra en la Fig. 3. Los espesores están en unidades Ångström (Å) y son aproximaciones.

Capa	Ejemplo 1
Sustrato de vidrio	
Si_xN_y	186
$ZnAlO$	107
Ag	107
$NiCrO_x$	30
SnO_2	260
$ZnSnO$	260
Si_xN_y	131
ZnO	119
Ag	103
$NiCrO_x$	33
SnO_2	120
Si_3N_4	320

Después de ser depositado sobre los sustratos de vidrio mediante metalizado por bombardeo iónico, el artículo recubierto del ejemplo se trató térmicamente de modo suficiente para templarlo y curvarlo, y tenía las

- 5 características ópticas establecidas en las tablas ópticas anteriores. Además, el curvado con calor del artículo recubierto con la estructura de este ejemplo mostrado en las Figs. 2-3 hasta un valor "x" de convexidad de la línea central de 30 mm no dio lugar a ningún daño de veteado significativo. Como comparación, un artículo recubierto similar pero sin la capa de estannato de cinc sufrió un daño de veteado fatídico cuando el curvado alcanzó un valor "x" de convexidad de la línea central de aproximadamente 22-23 mm. Por tanto, puede verse que la provisión de la pila de capas según determinados ejemplos de esta invención, con la capa 14 con base de estannato de cinc entre la capa 13 con base de óxido de estaño y la capa 15 de nitruro de silicio mejoró, de forma inesperada y significativa, la capacidad de curvado del artículo recubierto y redujo el daño de veteado.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un artículo recubierto, comprendiendo el método:
 - 5 tratar térmicamente un sustrato de vidrio con un recubrimiento sobre el mismo, comprendiendo el recubrimiento una primera y una segunda capa que comprenden plata con al menos una capa que comprende estannato de cinc entre las mismas, en donde la capa que comprende estannato de cinc se proporciona entre al menos una capa que comprende óxido de estaño y una capa que comprende nitruro de silicio,
10 en donde la capa que comprende estannato de cinc se sitúa sobre la capa que comprende óxido de estaño y en contacto con esta; y curvar con calor el sustrato de vidrio con el recubrimiento sobre el mismo sin experimentar un daño significativo de veteado debido al curvado con calor.
 2. El método de la reivindicación 1, en donde el artículo recubierto es un parabrisas para vehículos, y en donde la primera y la segunda capa que comprenden plata comprenden al menos las siguientes capas entre las mismas alejándose del sustrato de vidrio: una capa de contacto sobre la primera capa que comprende plata y en contacto con esta, la capa que comprende óxido de estaño, la capa que comprende estannato de cinc, la capa que comprende nitruro de silicio sobre al menos la capa que comprende estannato de cinc, y otra capa que comprende óxido de cinc sobre al menos la capa que comprende nitruro de silicio; y
20 en donde el tratamiento térmico es el curvado con calor del sustrato de vidrio con el recubrimiento sobre el mismo en la medida de tener un valor "x" de convexidad de la línea central de al menos aproximadamente 28 mm.
 3. El método de la reivindicación 2, en donde la capa de contacto comprende un óxido de Ni y/o Cr.
 - 25 4. El método de la reivindicación 2, en donde la capa que comprende óxido de cinc está sobre y en contacto con la capa que comprende nitruro de silicio.
 5. El método de la reivindicación 2, en donde la segunda capa que comprende plata está sobre y en contacto con la capa que comprende óxido de cinc.
 - 30 6. El método de la reivindicación 1, que además comprende el curvado con calor del sustrato de vidrio con el recubrimiento sobre el mismo en la medida de tener un valor "x" de convexidad de la línea central de al menos aproximadamente 30 mm sin experimentar daño significativo de veteado debido al curvado con calor.
 - 35 7. El método de la reivindicación 1, en donde el artículo recubierto tiene una transmisión visible de al menos aproximadamente 75 % y una resistencia laminar (R_s) inferior o igual a 3,0 ohmios/cuadrado.
 8. El método de la reivindicación 1, en donde el artículo recubierto comprende un parabrisas para vehículos, y en donde el parabrisas para vehículos tiene un color a^* reflectante del lado del vidrio de -2,5 a +2,5, y un color b^* reflectante del lado del vidrio de -15,0 a 0.
 - 40 9. Un artículo recubierto que comprende un recubrimiento soportado por un sustrato (1) de vidrio, comprendiendo el recubrimiento:
 - 45 una capa (14) que comprende estannato de cinc proporcionada sobre una capa (13) que comprende óxido de estaño en una parte central de la pila de capas, entre la primera y segunda capa (9) reflectante de infrarrojos (IR) que comprenden plata,
en donde la capa (14) que comprende estannato de cinc se proporciona entre y en contacto con la capa (13) subyacente que comprende óxido de estaño y una capa (15) superpuesta que comprende nitruro de silicio.
 - 50 10. El artículo recubierto de la reivindicación 9, que comprende un parabrisas para vehículos curvado que comprende un primer y un segundo sustrato (1, 40) de vidrio curvado siendo el primer sustrato curvado (1) un artículo recubierto según la reivindicación 9.
 - 55 11. El artículo recubierto de la reivindicación 10, comprendiendo el recubrimiento:
 - una primera capa dieléctrica (3) soportada por el primer sustrato de vidrio curvado y situada debajo de la capa reflectante (9) de IR; y
60 al menos otra capa dieléctrica (25) situada sobre al menos la segunda capa reflectante de IR.
 12. El artículo recubierto de la reivindicación 10, que además comprende una capa que comprende óxido de cinc situada debajo de y en contacto con la segunda capa reflectante de IR, y en donde la capa que comprende óxido de cinc está sobre y en contacto con la capa que comprende nitruro de silicio.
 - 65

13. El artículo recubierto de la reivindicación 10, que además comprende una capa de sobrerrecubrimiento de óxido de circonio.
- 5 14. El artículo recubierto de la reivindicación 10, en donde el parabrisas se curva hasta un grado suficiente como para tener un valor "x" de convexidad de la línea central de al menos aproximadamente 26 mm, preferiblemente 28 mm, más preferiblemente 30 mm, y que está sustancialmente exento de veteado.
15. El artículo recubierto de la reivindicación 9, que comprende desde el sustrato de vidrio hacia fuera:
- 10 una capa que comprende nitruro de silicio;
una primera capa que comprende óxido de cinc situada sobre y en contacto con una capa que comprende óxido de estaño, en donde la primera capa que comprende óxido de cinc está situada debajo de la primera capa reflectante (9) de IR; y
- 15 al menos una capa dieléctrica situada sobre la segunda capa reflectante de IR,
en particular en donde el artículo recubierto se trata con calor y se curva hasta un grado suficiente como para tener un valor "x" de convexidad de la línea central de al menos aproximadamente 26 mm, preferiblemente 28 mm y que está sustancialmente exento de veteado.

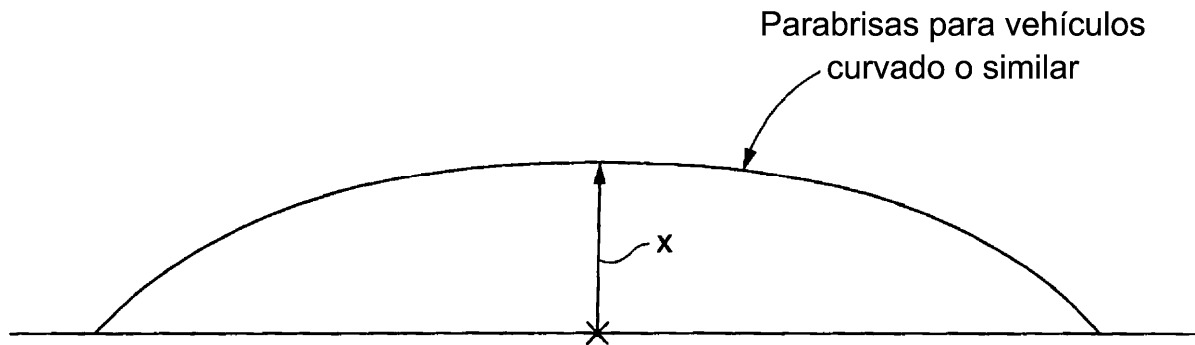


Fig. 1

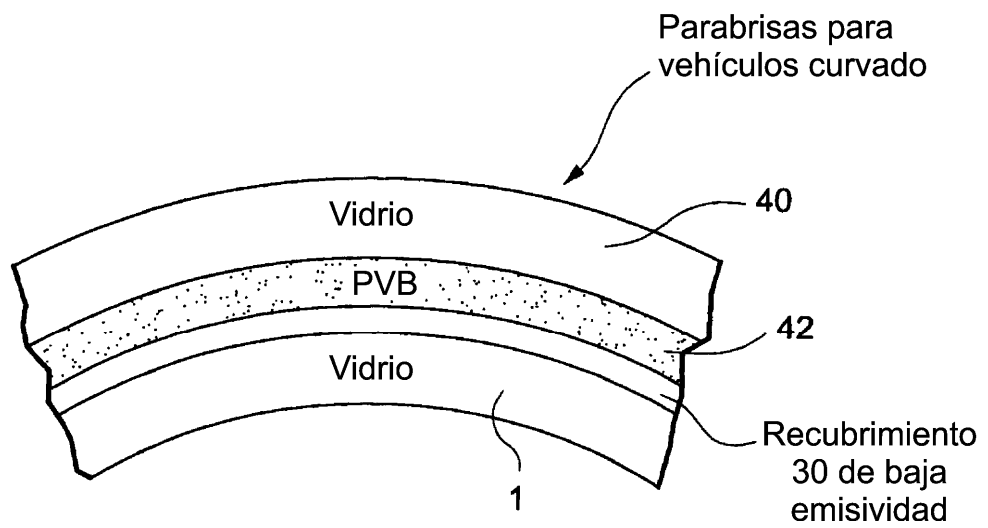


Fig. 2

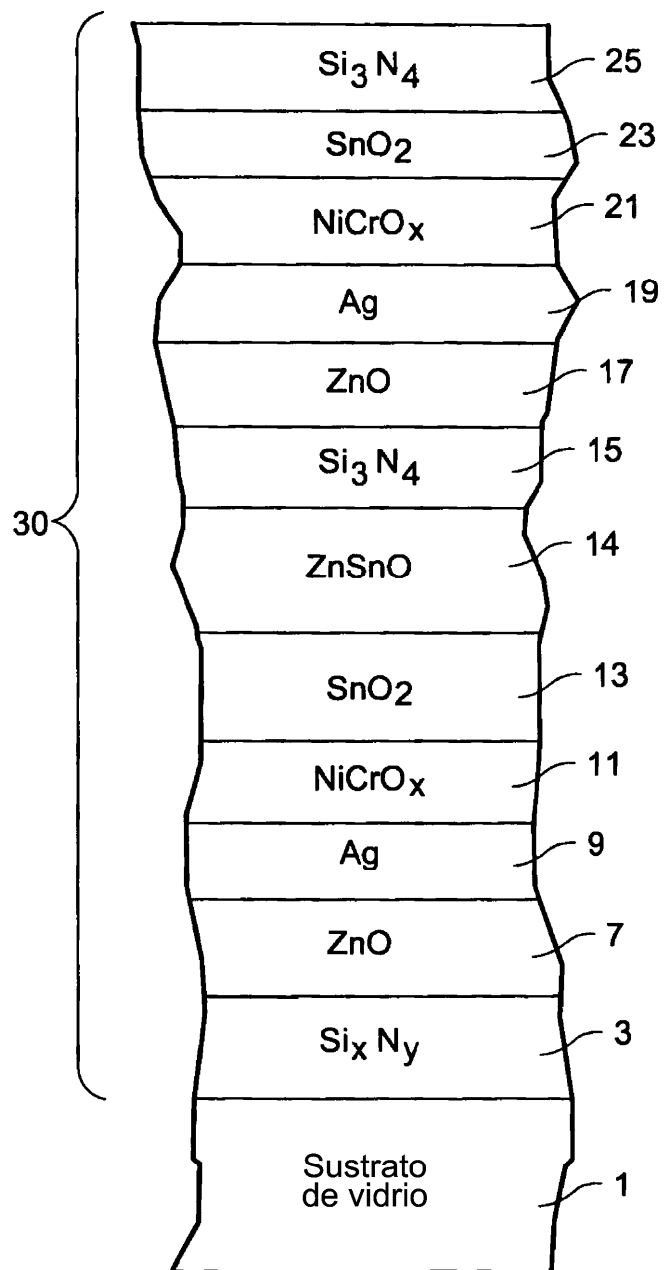


Fig. 3