

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 198**

51 Int. Cl.:

B32B 17/06 (2006.01)
B32B 37/18 (2006.01)
C03C 17/36 (2006.01)
E06B 3/67 (2006.01)
C23C 14/18 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2005** E 15200059 (2)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019** EP 3023246

54 Título: **Artículo recubierto con capa(s) reflectora(s) de IR y método para su producción**

30 Prioridad:

05.11.2004 US 625164 P
05.01.2005 US 29025

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.04.2020

73 Titular/es:

GUARDIAN GLASS, LLC (50.0%)
2300 Harmon Road
Auburn Hills MI 48326, US y
GUARDIAN EUROPE S.À.R.L. (50.0%)

72 Inventor/es:

BUTZ, JOCHEN;
KRILTZ, UWE;
SIWEK, ARTUR;
DIETRICH, ANTON;
MÜLLER, JENS-PETER;
LEMMER, JEAN-MARC y
BLACKER, RICHARD

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 755 198 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 capa(s) reflectora(s) de IR y método para su producción

5 Esta solicitud se refiere a un artículo recubierto que incluye al menos una capa reflectora de infrarrojos (IR) de un material tal como plata o similares. Se ha descubierto que la provisión de una capa que comprende óxido de titanio sobre la capa reflectora de IR mejora la calidad de la capa reflectora de IR permitiendo de este modo que el artículo recubierto tenga, por ejemplo, propiedades térmicas mejoradas tales como uno o más de emitancia, valor U, y/o resistividad específica. Los artículos recubiertos en la presente descripción pueden utilizarse en el contexto de unidades de ventana de vidrio aislante (insulating glass - IG), o en otras aplicaciones adecuadas tales como aplicaciones de ventana monolítica, ventanas estratificadas, y/o similares.

Antecedentes y resumen de realizaciones ilustrativas de la invención

15 Los artículos recubiertos se conocen en la técnica para usar en aplicaciones de ventana, tales como unidades de ventana de vidrio aislante (insulating glass - IG), ventanas monolíticas y/o similares. En algunos casos ilustrativos, los diseñadores de artículos recubiertos con frecuencia buscan una combinación de alta transmisión en el visible, color sustancialmente neutro, emisividad (o emitancia) baja, baja resistencia laminar (R_s), valores bajos de U en el contexto de unidades de ventana de IG y/o resistividad específica baja. Una elevada transmisión en el visible y un color sustancialmente neutro puede permitir que los artículos recubiertos se utilicen en aplicaciones en donde se desean este tipo de características tales como en aplicaciones de ventanas en arquitectura o de parabrisas en vehículos, mientras que las características de baja emisividad (E baja), baja resistencia laminar, y baja resistividad específica permiten que dichos artículos recubiertos bloqueen cantidades significativas de radiación IR para reducir, por ejemplo, el calentamiento no deseado del interior de vehículos o edificios.

25 Considere un artículo recubierto típico con el siguiente apilado de capas. Este artículo recubierto es adecuado para usar en una unidad de ventana de IG (vidrio aislante). Para el artículo recubierto indicado a continuación, el recubrimiento incluye capas que se enumeran desde el sustrato de vidrio hacia fuera.

Capa	Espesor (Å)
Vidrio	
TiO _x	140 Å
SnO _x	100 Å
ZnAlO _x	70 Å
Ag	118 Å
NiCrO _x	20 Å
SnO _x	223 Å
SiN _x	160 Å

30 La capa de plata (Ag) del artículo recubierto anterior tiene un espesor de 118 angstroms (Å) y una resistencia de la lámina (R_s) de 4,6 ohmios/cuadrado. Esto se traduce en una resistividad específica (R_s multiplicada por el espesor de la capa reflectora de IR) de la capa de plata reflectora de IR de 5,43 micro-ohmios.cm.

35 Aunque la resistividad específica (specific resistivity – SR) mencionada anteriormente de la capa reflectora de IR de plata es adecuada para muchas situaciones, sería deseable mejorar la misma. Por ejemplo, si la resistividad específica (specific resistivity – SR) de la capa de plata pudiera ser menor, entonces el recubrimiento podría tener propiedades térmicas mejoradas (p. ej., menor valor U, menor emitancia, y/o similares) proporcionada una capa reflectora de IR del mismo espesor. Por lo tanto, una menor resistencia específica de la una o más capas reflectoras de IR es deseable, ya que permite que las propiedades térmicas del recubrimiento sean mejores.

40 El documento US 6.210.784 B1 se refiere a un sustrato transparente provisto de una pila de película fina que incluye al menos una capa metálica con propiedades de reflexión de infrarrojos dispuesta entre dos recubrimientos de tipo dieléctrico, teniendo el recubrimiento subyacente una capa de humectación basada en óxido de cinc ZnO directamente en contacto con la capa metálica.

45 El documento US 6.589.658 B1 se refiere a artículos recubiertos con un sistema de una o más capas antirreflectantes (AR) que permite una reflexión reducida, una mayor transmisión del visible, y/o color neutro. El sistema de capas AR puede incluir una o más capas. Una o más capas de nitruro de silicio pueden proporcionarse opcionalmente debajo y/o sobre la capa reflectora de IR.

50 El documento WO 2004/026633 A2 se refiere a un conjunto de elemento reflectante de tipo espejo para un vehículo, y un conjunto de elemento reflectante de tipo espejo retrovisor que proporciona la transmisión de información presentada o iluminación o energía radiante a través del elemento reflectante del conjunto de elemento reflectante de tipo espejo, proporcionando al mismo tiempo suficiente reflectancia del componente reflectante.

El documento US 2003 186 064 A1 se refiere a un estratificado transparente de baja emisividad, en donde una capa de ZnO se forma como una capa dieléctrica sobre una capa amorfa, una estructura cristalina columnar de ZnO se coloca en el desorden y por tanto no solo la capa amorfa sino también la capa dieléctrica actúan como una barrera para prevenir la entrada de humedad y gas desde el exterior.

En vista de lo anterior, se apreciará que existe la necesidad en la técnica de un artículo recubierto que incluya un recubrimiento que tenga buenas propiedades térmicas. Algunas realizaciones ilustrativas de esta invención se refieren a un artículo recubierto que permite mejorar las propiedades térmicas.

La presente invención proporciona una solución según el objeto de la reivindicación independiente 1.

Se ha descubierto sorprendentemente que la provisión de una capa que comprende óxido de titanio sobre una capa reflectora de IR (p. ej., de plata o similar) mejora inesperadamente la calidad de la capa reflectora de IR, permitiendo de este modo que el artículo recubierto tenga propiedades térmicas mejoradas con un espesor dado de la capa reflectora de IR. La capa de óxido de titanio se proporciona sobre la capa reflectora de IR, y puede estar situada entre una primera capa que comprende NiCrO_x y una segunda capa que comprende un óxido metálico tal como óxido de estaño. Aunque el óxido de titanio no tenga que estar en contacto directo con la capa reflectora de IR, sigue mejorando de forma sorprendente la calidad de la capa subyacente reflectora de IR permitiendo de este modo una mejora en las propiedades térmicas del recubrimiento.

La provisión de la capa de óxido de titanio sobre la capa reflectora de IR da como resultado sorprendentemente una capa reflectora de IR con una resistividad específica (specific resistivity – SR) menor. Cuanto menor sea la SR de una capa reflectora de IR, menor será la emitancia del artículo recubierto con una capa reflectora de IR de un espesor dado. Asimismo, cuanto menor sea la SR de una capa reflectora de IR, menor será el valor U de una unidad de IG que incluye un recubrimiento similar que tenga una capa reflectora de IR de un espesor dado. Por lo tanto, la disminución de la SR de una capa reflectora de IR permite mejorar las propiedades térmicas de un artículo recubierto dada una o más capas reflectoras de IR de espesor similar. De forma alternativa, la reducción de la SR de una capa reflectora de IR permite que las propiedades térmicas de un artículo recubierto permanezcan sustancialmente iguales mientras que se reduce el espesor de la(s) capa(s) reflectora(s) de IR lo que puede ser deseable para aumentar la transmisión en el visible o similares en algunas situaciones.

Por lo tanto, puede observarse que la reducción de la SR de una capa reflectora de IR es ventajosa. Según se describe en la presente descripción, se ha descubierto que la provisión de la capa de óxido de titanio sobre la capa reflectora de IR da como resultado sorprendentemente una capa reflectora de IR con una SR menor.

Según la invención, la capa de óxido de titanio sobre la capa reflectora de IR se gradúa por oxidación. En algunas realizaciones ilustrativas comparativas, la capa de óxido de titanio puede estar más oxidada en una ubicación alejada de la capa reflectora de IR que en una ubicación más cercana a la capa reflectora de IR. Sorprendentemente, se ha descubierto que esto mejora la adhesión de la capa de óxido de titanio a la capa subyacente, tal como una capa que comprende NiCrO_x o plata. En realizaciones de esta invención, la capa de óxido de titanio está más oxidada en una ubicación próxima a una parte central de la capa que en ubicaciones respectivas más cerca de las superficies superior e inferior de la capa. Nuevamente, se ha descubierto que esto mejora la adhesión de la capa que comprende óxido de titanio a las capas por debajo y por encima del óxido de titanio.

En algunas realizaciones ilustrativas de esta invención, se proporciona un artículo recubierto que incluye un recubrimiento soportado sobre un sustrato de vidrio, comprendiendo el recubrimiento una capa dieléctrica; una capa reflectora de infrarrojos (IR) que comprende plata situada sobre el sustrato sobre la capa dieléctrica; una capa que comprende un óxido de Ni y/o Cr situada encima y en contacto directo con la capa reflectora de IR que comprende plata; una capa que comprende óxido de titanio situada sobre y en contacto directo con la capa que comprende el óxido de Ni y/o Cr; una capa que comprende un óxido metálico situada sobre y en contacto directo con la capa que comprende óxido de titanio; y una capa que comprende nitruro de silicio situada sobre la capa que comprende el óxido metálico.

Se proporciona un artículo recubierto que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el recubrimiento una capa que comprende óxido de cinc; una capa reflectora de infrarrojos (IR) que comprende plata situada sobre el sustrato sobre y en contacto con la capa que comprende óxido de cinc; una capa que comprende óxido de titanio situada sobre la capa reflectora de IR; una capa que comprende nitruro de silicio y/u óxido metálico situada sobre la capa que comprende óxido de titanio; y en donde la capa reflectora de IR tiene una resistividad específica (specific resistivity – SR) no superior a 5,0 micro-ohmios.cm.

En realizaciones ilustrativas comparativas, se proporciona un método para fabricar un artículo recubierto, comprendiendo el método proporcionar un sustrato de vidrio; formar una capa dieléctrica sobre el sustrato; formar una capa reflectora de IR que comprende plata sobre el sustrato sobre al menos la capa dieléctrica; depositar una capa que comprende óxido de titanio sobre el sustrato sobre la capa reflectora de IR de manera que la capa que comprende óxido de titanio depositada está más oxidada en una ubicación de la misma más alejada de la capa reflectora de IR que en una ubicación más cercana de la capa reflectora de IR.

Breve descripción de los dibujos

5 La Figura 1 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto según una realización ilustrativa de esta invención.

La Figura 2 es una vista en sección transversal de una parte de una unidad de ventana de vidrio aislante (insulating glass - IG) que incluye el artículo recubierto de la Figura 1 (o Figura 3) según una realización ilustrativa de esta invención.

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

15 La Figura 4 es una vista en sección transversal que ilustra que, según esta invención, se deposita una capa que comprende óxido de titanio de una forma graduada por oxidación.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas de la invención

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

Los artículos recubiertos en la presente descripción pueden usarse en aplicaciones tales como ventanas monolíticas, unidades de ventana de IG, parabrisas de vehículos y/o cualquier otra aplicación adecuada que incluya sustratos sencillos o múltiples tales como sustratos de vidrio.

25 Se ha descubierto sorprendentemente que la provisión de una capa que consiste esencialmente en o que comprende óxido de titanio (p. ej., TiO_x , en donde x puede ser de aproximadamente 1,5 a 2,5, más preferiblemente de aproximadamente 1,65 a 2, aún más preferiblemente de aproximadamente 1,75 a 2, o cualquier otro valor adecuado) sobre una capa reflectora de IR mejora inesperadamente la calidad de la capa reflectora de IR permitiendo de este modo que el artículo recubierto tenga mejores propiedades térmicas para un espesor dado de la capa reflectora de IR. Otra ventaja ilustrativa de la provisión de la capa de óxido de titanio sobre la capa reflectora de IR es que permite mejorar las características antirreflexión del artículo recubierto, lo que resulta en una transmisión más alta del visible a través del recubrimiento. Por lo tanto, la capa de óxido de titanio también permite aumentar la transmisión en el visible en algunas realizaciones ilustrativas y/o permite utilizar una capa reflectora de IR más espesa basada en plata sin sacrificar la transmisión en el visible, en algunas realizaciones ilustrativas de esta invención.

35 La capa de óxido de titanio se proporciona sobre la capa reflectora de IR, y puede estar situada entre (a) una primera capa que comprende un óxido de Ni y/o Cr, y (b) una segunda capa que comprende un óxido metálico tal como óxido de estaño o, alternativamente, una capa que comprende oxinitruro de silicio y/o nitruro de silicio. La provisión de la capa de óxido de titanio sobre la capa reflectora de IR da como resultado sorprendentemente una capa reflectora de IR con una resistividad específica (specific resistivity – SR) menor. Cuanto menor sea la SR de una capa reflectora de IR, menor será la emitancia del artículo recubierto con una capa reflectora de IR de un espesor dado. Asimismo, cuanto menor sea la SR de una capa reflectora de IR, menor será el valor U de una unidad de IG que incluye un recubrimiento similar que tenga una capa reflectora de IR de un espesor dado. Por lo tanto, la disminución de la SR de una capa reflectora de IR permite mejorar las propiedades térmicas de un artículo recubierto dada una o más capas reflectoras de IR de espesor similar. De forma alternativa, la reducción de la SR de una capa reflectora de IR permite que las propiedades térmicas de un artículo recubierto permanezcan sustancialmente iguales mientras que se reduce el espesor de la(s) capa(s) reflectora(s) de IR lo que puede ser deseable para aumentar la transmisión en el visible o similares en algunas situaciones.

40 El recubrimiento está diseñado de tal manera que la capa reflectora de IR 9 (p. ej., una capa de plata) tenga una resistividad específica (specific resistivity – SR) no superior a 5,0, más preferiblemente no superior a 4,8, y aún más preferiblemente no superior a 4,6 micro-ohmios.cm. Dichos bajos valores de SR permiten disminuir los valores de U y de emitancia del recubrimiento dado un espesor concreto de la(s) capa(s) reflectora(s) de IR.

55 La Figura 1 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto según una realización ilustrativa de esta invención. El artículo recubierto incluye un sustrato 1 de vidrio (p. ej., un 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 6,0 mm de espesor) y un recubrimiento multicapa (o sistema de capas) proporcionado sobre el sustrato ya sea directa o indirectamente. Como se muestra en la Figura 1, el recubrimiento 25 comprende la capa dieléctrica 3, la capa dieléctrica 5, la capa 7 que incluye óxido de cinc, la capa reflectora de IR 9 de o que incluye plata, la capa 11 de contacto superior de o que incluye un óxido de níquel cromo (p. ej., $NiCrO_x$), una capa 12 que consiste en o que comprende óxido de titanio (TiO_x), una capa 13 que incluye óxido de metal, y una capa dieléctrica 15 de o que incluye un material tal como nitruro de silicio y/o oxinitruro de silicio que puede, en algunos casos ilustrativos, ser un recubrimiento protector. También se pueden proporcionar otras capas y/o materiales en algunas realizaciones ilustrativas de esta invención, y también es posible que determinadas capas puedan ser eliminadas o divididas en algunos casos ilustrativos.

En los casos monolíticos, el artículo recubierto incluye solo un sustrato tal como el sustrato 1 de vidrio (véase la Figura 1). Sin embargo, los artículos recubiertos monolíticos en la presente descripción pueden utilizarse en dispositivos tales como unidades de ventana de IG, por ejemplo. De forma típica, como se muestra en la Figura 2, una unidad de ventana de IG puede incluir dos sustratos separados 1 y 2, con un hueco 4 definido entre los mismos. Los ejemplos de unidades de ventanas de IG se ilustran y se describen, por ejemplo, en las patentes US-5.770.321, US-5.800.933, US-6.524.714, US-6.541.084 y US-2003/0150711. Una unidad de ventana de IG ilustrativa como se muestra en la Figura 2 puede incluir, por ejemplo, el sustrato 1 de vidrio recubierto mostrado en la Figura 1 acoplado a otro sustrato 2 de vidrio mediante separador(es), sellante(s) o similares, con un hueco 4 definido entre ellos. Este hueco 4 entre los sustratos en las realizaciones de unidades de IG puede llenarse, en algunos casos, con un gas tal como argón (Ar). Una unidad de IG ilustrativa puede comprender un par de sustratos de vidrio sustancialmente transparentes separados entre sí, cada uno aproximadamente 4 mm de espesor, de los cuales uno está recubierto con un recubrimiento 25 en la presente descripción en algunos casos ilustrativos, en donde el hueco 4 entre los sustratos puede ser de aproximadamente 5 a 30 mm, más preferiblemente de aproximadamente 10 a 20 mm y, con la máxima preferencia, de aproximadamente 16 mm. En algunos casos ilustrativos, el recubrimiento 25 puede proporcionarse en el lado del sustrato 1 de vidrio interior orientado hacia el hueco (aunque el recubrimiento podría estar en el otro sustrato, en algunas realizaciones alternativas).

En algunas realizaciones ilustrativas de unidades de IG de esta invención, el recubrimiento 25 está diseñado de manera que la unidad de IG resultante (p. ej., a título de referencia, un par de sustratos de vidrio transparente de 4 mm separados entre sí por 16 mm con gas Ar en el hueco) tiene un valor U no superior a $1,25 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$, más preferiblemente no superior a $1,20 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$, aún más preferiblemente no superior a $1,15 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$, y con la máxima preferencia no superior a $1,10 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$. El valor U se mide según la norma EN 673.

La capa dieléctrica 3 inferior puede ser de o incluir óxido de titanio en algunas realizaciones de esta invención. El óxido de titanio de la capa 3 puede, en algunos casos ilustrativos, representarse como TiO_x , en donde x es de 1,5 a 2,5, con la máxima preferencia de aproximadamente 2,0. El óxido de titanio se puede depositar mediante pulverización catódica o similares en diferentes realizaciones. En algunos casos ilustrativos, la capa dieléctrica 3 puede tener un índice de refracción (n), a 550 nm, de al menos 2,0, más preferiblemente de al menos 2,1, y posiblemente de aproximadamente 2,3 a 2,6 cuando la capa es de o incluye óxido de titanio. En algunas realizaciones de esta invención, el espesor de la capa 3 que incluye óxido de titanio se controla de modo que permita que los valores de color a^* y/o b^* (p. ej., transmisión, reflexión del lado de la película y/o reflexión del lado del vidrio) sean bastante neutros (es decir, cercanos a cero) y/o deseables. Pueden usarse otros materiales además de o en lugar de óxido de titanio en algunos casos ilustrativos. En algunas realizaciones alternativas, el Ti de la capa de óxido 3 se puede sustituir por otro metal.

La capa dieléctrica 5 es opcional, y puede ser de o incluir un óxido metálico tal como óxido de estaño en algunas realizaciones ilustrativas de esta invención. La capa 5 que incluye óxido metálico puede proporcionarse para mejorar la adhesión entre la capa 3 de óxido de titanio y la capa 7 de óxido de cinc en algunas realizaciones ilustrativas. La capa 5 de óxido de estaño puede estar dopada con otros materiales tales como nitrógeno en algunas realizaciones ilustrativas de esta invención. En algunos casos, la capa 5 que incluye óxido de estaño puede ser ventajosa porque puede aumentar la productividad del recubrimiento o ahorrar costes, en comparación con si esta parte del recubrimiento fuera de óxido de titanio o nitruro de silicio que son más lentos en un proceso de pulverización de metales y/o más caros (aunque estos materiales son también posibles).

La capa 7 de contacto inferior de esta invención, es de o incluye óxido de cinc (p. ej., ZnO). En algunas realizaciones ilustrativas, el óxido de cinc de la(s) capa(s) 7 también puede contener otros materiales tales como Al (p. ej., para formar ZnAlO_x). Por ejemplo, en algunas realizaciones ilustrativas de esta invención, la capa 7 de óxido de cinc pueden doparse con de aproximadamente 1 a 10 % de Al (o B), más preferiblemente de aproximadamente 1 a 5 % de Al (o B) y con la máxima preferencia de aproximadamente 2 a 4 % de Al (o B). El uso de óxido de cinc 7 bajo la plata de la capa 9 permite conseguir una calidad excelente de plata.

La capa 9 reflectora de infrarrojos (IR) es preferiblemente sustancial o totalmente metálica. Además, la capa 9 reflectora de infrarrojos (IR) comprende o consiste esencialmente en plata (Ag). La capa 9 reflectora de IR ayuda a permitir que el recubrimiento tenga un bajo nivel de E y/o buenas características de control solar tales como baja emitancia, baja resistencia de la lámina, y así sucesivamente. La capa reflectora de IR puede, sin embargo, oxidarse ligeramente en algunas realizaciones de esta invención.

En algunas realizaciones ilustrativas de esta invención, la distancia entre objetivo y sustrato del objetivo de plata (p. ej., el objetivo de plata plana) usado en la pulverización catódica de la capa reflectora 9 de IR se reduce en comparación con la práctica convencional. Sorprendente e inesperadamente, se ha descubierto que las propiedades de la capa 9 reflectora de IR se pueden mejorar mediante la reducción de la distancia entre el sustrato 1 y el uno o más objetivos de pulverización catódica usados en la conformación de la(s) capa(s) 9 reflectora(s) de IR. Por ejemplo, se ha descubierto que una reducción en la distancia entre sustrato y objetivo para uno o varios objetivos utilizados en la pulverización catódica de la(s) capa(s) 9 reflectora(s) de IR da como resultado una capa 9 reflectora de IR que tiene uno o más de: (a) menor resistencia de la lámina (R_s), (b) emitancia o emisividad reducida, (c) mayor cristalinidad, y/o (d) un

coeficiente de extinción mayor y por tanto mejorado (k). Por tanto, en algunas realizaciones ilustrativas de esta invención, la(s) capa(s) 9 reflectora(s) de IR se forman mediante pulverización catódica de un objetivo que está situado más cerca del sustrato 1 de lo que suele ser habitual. En algunas realizaciones ilustrativas de esta invención, la(s) capa(s) 9 reflectora(s) de IR está(n) formada(s) mediante pulverización catódica en donde el objetivo de Ag a pulverizar se sitúa según una distancia entre el objetivo y el sustrato inferior que o igual a aproximadamente 110 mm, más preferiblemente inferior que o igual a aproximadamente 100 mm, más preferiblemente inferior que o igual a aproximadamente 95 mm, aún más preferiblemente inferior que o igual a aproximadamente 80 mm. Los detalles adicionales de la distancia entre el objetivo y el sustrato para el objetivo de plata usado en la conformación de la capa 9 reflectora de IR se describen en el documento US 2006/099428 (basado en la solicitud de patente provisional US-60/619.687).

La capa 11 de contacto superior puede ser de o incluir un óxido de Ni y/o Cr. En algunas realizaciones ilustrativas, la capa 11 de contacto superior puede ser de o incluir óxido de níquel (Ni), óxido de cromo/cromo (Cr) o un óxido de aleación de níquel, tal como óxido de cromo y níquel (NiCrO_x) u otro material o materiales adecuados. El uso de, por ejemplo, NiCrO_x en esta capa permite mejorar la durabilidad. La capa 11 de NiCrO_x puede estar totalmente oxidada en algunas realizaciones de esta invención (es decir, totalmente estequiométrica) o, de forma alternativa, puede estar solo parcialmente oxidada. En algunos casos, la capa 11 de NiCrO_x puede estar oxidada en al menos aproximadamente un 50 %. La capa 11 de contacto (p. ej., de óxido de Ni y/o Cr o que lo incluyan) puede tener o no un grado de oxidación en diferentes realizaciones de esta invención. Grado de oxidación significa que el grado de oxidación en la capa cambia en el espesor de la capa de modo que, por ejemplo, una capa de contacto puede tener un grado que haga que se oxide menos en la interfase de contacto con la capa reflectante de IR inmediatamente adyacente que en una parte de la o las capas de contacto más alejadas de la capa reflectante de IR inmediatamente adyacente. En la patente US-6.576.349 se exponen las descripciones de varios tipos de capas de contacto con grados de oxidación. La capa 11 de contacto (p. ej., de óxido de Ni y/o Cr o que lo incluyan) puede ser o no continua en diferentes realizaciones de esta invención a través de toda la capa reflectora de IR.

La capa 12 de óxido de titanio se proporciona sobre y encima de la capa 9 reflectora de IR y está directamente sobre y en contacto con la capa 11 de contacto en la realización de la Figura 1. Como se explica en la presente descripción, se ha descubierto de forma inesperada que la provisión de una capa 12 que consiste esencialmente en o que comprende óxido de titanio sobre la capa 9 reflectora de IR mejora inesperadamente la calidad de la capa reflectora de IR, permitiendo de este modo que el artículo recubierto tenga propiedades térmicas y/u ópticas mejoradas. La capa 12 de óxido de titanio puede ser estequiométrica (TiO₂), según una realización ilustrativa comparativa, o no estequiométrica según esta invención.

La capa dieléctrica 13 puede ser de o incluir un óxido metálico tal como óxido de estaño en algunas realizaciones de esta invención. La capa 13 que incluye óxido metálico se proporciona con fines de antirreflexión, y también mejora la emisividad del artículo recubierto y la estabilidad y la eficacia del proceso de fabricación. Además, el óxido de estaño de la capa 13 proporciona una buena adhesión al óxido de titanio de la capa 12, y proporciona una buena durabilidad a este respecto. La capa 13 de óxido de estaño puede estar dopada con otros materiales tales como nitrógeno en algunas realizaciones ilustrativas de esta invención. En algunos casos, la capa 5 que incluye óxido de estaño puede ser ventajosa porque puede aumentar la productividad del recubrimiento o ahorrar costes, en comparación con si esta parte del recubrimiento fuera de óxido de titanio o nitruro de silicio que son más lentos en un proceso de pulverización de metales y/o más caros (aunque estos materiales también son posibles para sustituir la capa 13).

La capa dieléctrica 15, que puede ser un sobrerrecubrimiento en algunos casos ilustrativos, es de o incluye nitruro de silicio (p. ej., Si₃N₄). De forma opcional, pueden proporcionarse otras capas encima de la capa 15. La capa 15 se proporciona con fines de durabilidad y para proteger las capas subyacentes. En algunas realizaciones ilustrativas, la capa 15 puede tener un índice de refracción (n) de aproximadamente 1,9 a 2,2, más preferiblemente de aproximadamente 1,95 a 2,05.

También pueden proporcionarse otra(s) capas (s) por debajo o por encima del recubrimiento 25 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. 1 puede considerarse "encima" 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 algunas 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. Por ejemplo, y sin limitación, la capa 5 y/o la capa 13 se pueden eliminar en algunas situaciones ilustrativas.

Si bien se pueden usar diversos espesores en diferentes realizaciones de esta invención, los espesores y materiales ilustrativos de las respectivas capas del sustrato 1 de vidrio en la realización de la Figura 1 se indican a continuación, desde el sustrato de vidrio hacia fuera (p. ej., el contenido de Al en la capa 7 de óxido de cinc puede ser de aproximadamente 1-10 %, más preferiblemente de aproximadamente 1-3 % en algunos casos ilustrativos):

Tabla 1 (Materiales/espesores ilustrativos; Realización de la Figura 1)

Capa	Intervalo preferido (Å)	Más preferido (Å)	Ejemplo (Å)
------	-------------------------	-------------------	-------------

TiO _x (capa 3)	30-400 Å	80-250 Å	180 Å
SnO ₂ (capa 5)	10-300 Å	10-100 Å	20 Å
ZnAlO _x (capa 7)	10-300 Å	60-120 Å	50 Å
Ag (capa 9)	50-250 Å	80-150 Å	130 Å
NiCrO _x (capa 11)	10-80 Å	20-70 Å	30 Å
TiO _x (capa 12)	10-300 Å	20-100 Å	40 Å
SnO ₂ (capa 13)	40-400 Å	100-200 Å	160 Å
Si ₃ N ₄ (capa 15)	50-750 Å	150-350 Å	210 Å

En algunas realizaciones ilustrativas de esta invención, los artículos recubiertos de la presente descripción pueden tener las siguientes características de baja E (emisividad baja), solares y/u ópticas establecidas en la Tabla 2 cuando se miden monolíticamente. La resistividad específica (specific resistivity – SR) es de la capa 9 reflectora de IR de plata.

Tabla 2: Características de baja E/solares (monolítica; sin HT)

Característica	General	Más preferida	Máxima preferencia
R _S (ohms/cuadrado):	<= 6,0	<= 4,5	<= 3,5
SR Ag (micro-ohmios.cm):	<= 5,0	<= 4,8	<= 4,6
E _n :	<= 0,10	<= 0,06	<= 0,040
T _{vis} (%):	>= 70	>= 80	>= 85

Se puede observar que el artículo recubierto tiene un menor valor SR (es decir, mejor) para la capa 9 reflectora de IR de plata en comparación con el valor de 5,43 micro-ohmios.cm anteriormente mencionado cuando la capa 12 de óxido de titanio no está presente. Por lo tanto, puede observarse que la presencia de la capa 12 de óxido de titanio da como resultado sorprendentemente una mejor resistividad específica de la capa reflectora de IR, y por lo tanto propiedades térmicas mejoradas.

Además, los artículos recubiertos que incluyen recubrimientos según algunas realizaciones ilustrativas de esta invención tienen las siguientes características ópticas (p. ej., cuando el o más recubrimientos se proporcionan sobre un sustrato 1 de vidrio de sílice de cal sodada con un espesor de 1 a 10 mm, preferiblemente de aproximadamente 4 mm de espesor). En la Tabla 3, todos los parámetros se miden monolíticamente.

Tabla 3: Características ópticas ilustrativas (monolíticas)

Característica	General	Más preferida
T _{vis} (o TY) (Iluminante C, 2°):	>= 70 %	>= 80 % (o >= 85 %)
a _t [*] (Iluminante C, 2°):	-2,5 a + 1,0	-2,0 a 0,0
b _t [*] (Iluminante, C, 2°):	-1,0 a + 4,0	0,0 a 2,5
L _t [*] :	>= 90	>= 93
R _f Y (Iluminante C, 2°):	1 a 7 %	1 a 6 %
a _f [*] (III. C, 2°):	-5,0 a + 4,0	-1,5 a + 3,0
b _f [*] (Iluminante, C, 2°):	-14,0 a + 10,0	-10,0 a 0
L _f [*] :	22-30	24-27
R _g Y (Iluminante C, 2°):	1 a 10 %	1 a 9 %
a _g [*] (Iluminante C, 2°):	-5,0 a + 4,0	-1,5 a + 3,0
b _g [*] (Iluminante C, 2°):	-14,0 a + 10,0	-10,0 a 0
L _g [*] :	27-36	30-35

Además, artículos recubiertos que incluyen recubrimientos según algunas realizaciones ilustrativas de esta invención tienen las siguientes características ópticas cuando el artículo recubierto es una unidad de IG en algunas realizaciones ilustrativas (p. ej., como referencia, cuando el recubrimiento se proporciona sobre un sustrato 1 de vidrio de sílice de cal sodada con un espesor de 1 a 10 mm, preferiblemente de aproximadamente 4 mm de espesor) sobre la superficie n.º 3 de una unidad de ventana de IG. Cabe señalar que el valor U se mide según la norma EN 673.

Tabla 4: Características ópticas ilustrativas (unidad de IG)

Característica	General	Más preferida
T _{vis} (o TY) (Iluminante C, 2°):	>= 70 %	>= 78 %
a _t [*] (Iluminante C, 2°):	-4,0 a + 1,0	-3,0 a 0,0
b _t [*] (Iluminante, C, 2°):	-1,0 a + 4,0	0,0 a 3,0

R _{exterior} Y (Iluminante, C, 2°):	<= 14 %	<= 12 %
a* _{ext} (Iluminante, C, 2°):	-3,0 a + 3,0	-2 a + 2,0
b* _{ext} (IU, C, 2°):	-10,0 a + 10,0	-6,0 a 0
R _{interior} Y (Iluminante C, 2°):	<= 14 %	<= 12 %
a* _{interior} (Iluminante C, 2°):	-5,0 a + 4,0	-1,5 a + 3,0
b* _{interno} (Iluminante, C, 2°):	-14,0 a + 10,0	-10,0 a 0
Valor U (IG) (W/(m ² K)):	<= 1,25	<= 1,15 (o <= 1,10)

5 La Figura 3 es una vista en sección transversal de otra realización ilustrativa de esta invención. En la realización de la Figura 3, la capa 12 de óxido de titanio se proporciona sobre y en contacto con la capa 9 reflectora de IR (es decir, la capa 11 de contacto de la realización de la Figura 1 se ha retirado). Las características establecidas anteriormente en las Tablas 1-4 también se pueden aplicar a la realización de la Figura 3 (además de la realización de la Figura 1, y otras realizaciones de esta invención).

10 Según la invención, la capa de óxido de titanio sobre la capa reflectora de IR está graduada por oxidación (véase la capa 12' de óxido de titanio graduada en la Figura 4). La Figura 4 ilustra una capa ilustrativa 12' de óxido de titanio graduada por oxidación que puede utilizarse como capa 12 en cualquiera de las realizaciones de las Figuras 1-3 de esta invención. Como se muestra en la Figura 4 por ejemplo, la capa 12' de óxido de titanio puede estar más oxidada en una ubicación alejada de la capa 9 reflectora de IR que en una ubicación más cercana a la capa 9 reflectora de IR. Sorprendentemente, se ha descubierto que esto mejora la adhesión de la capa 12' de óxido de titanio a la capa subyacente, tal como una capa que comprende NiCrO_x 11 o plata 9. En particular, la capa 12' de óxido de titanio está más oxidada en una ubicación próxima a una parte central de la capa que en ubicaciones respectivas más cerca de las superficies superior e inferior de la capa 12'. Nuevamente, se ha descubierto que esto mejora la adhesión de la capa 12' que comprende óxido de titanio a las capas por debajo (9 u 11) y por encima (13) de la capa 12' de óxido de titanio.

20 En una realización ilustrativa de esta invención, esta graduación por oxidación de la capa 12' de óxido de titanio depositada se puede llevar a cabo mediante pulverización catódica de la capa 12 sobre el sustrato usando objetivos 3 CMAG Ti (o TiO_x), o cualquier otro número adecuado de objetivos que incluyan Ti. El segundo y tercer objetivos pueden tener oxígeno introducido en sus respectivas atmósferas de pulverización catódica. Sin embargo, no se introduce intencionalmente oxígeno en la atmósfera del primer objetivo que incluye Ti, o alternativamente, este solo se introduce intencionalmente en el lado corriente abajo del primer objetivo que incluye Ti, pero no en el lado corriente arriba. Esto hace que la primera parte de la capa 12' de óxido de titanio que se deposita sea más metálica que las partes finales de la capa 12' de óxido de titanio que se pulveriza catódicamente para constituir la capa 12' completa. Las características establecidas anteriormente en las Tablas 1-4 se pueden aplicar a las realizaciones de graduación por oxidación.

30 Ejemplo

El siguiente ejemplo se proporciona únicamente a título ilustrativo y no pretende ser una limitación. El siguiente ejemplo se elaboró mediante pulverización catódica para obtener aproximadamente el apilado de capas que se indica a continuación, desde el sustrato de vidrio transparente hacia afuera. Los espesores enumerados son aproximaciones:

35 Tabla 5: Ejemplo de apilado de capas

Capa	Espesor
Sustrato de vidrio	4 mm
TiO _x	180 Å
SnO ₂	20 Å
ZnAlO _x	50 Å
Ag	135 Å
NiCrO _x	30 Å
TiO _x	40 Å
SnO ₂	160 Å
Si ₃ N ₄	210 Å

40 La capa de plata se aplicó por pulverización catódica con dos objetivos planos de plata, y con los caudales de gas que incluyen Ar y Kr, en donde se usó mucho más Ar que Kr. Después de depositarse sobre el sustrato de vidrio mediante pulverización catódica, el artículo recubierto del Ejemplo tuvo las características siguientes, medidas monolíticamente

Tabla 6: Características del ejemplo (monolítico)

Característica	Ejemplo
Trans. visible T _{vis} (o TY) (Iluminante C, 2°):	86,53 %
a*	-1,84

b*	2,15
L*	94,54
Reflectancia del lado de vidrio (RY) (Iluminante C, 2°):	6,67 %
a*	1,05
b*	-8,03
L*	31,05
Reflectivo del lado de vidrio (FY) (Iluminante C, 2°):	4,96
a*	2,11
b*	-8,01
L*	26,61
R _s (ohms/cuadrado):	3,4
E _n :	0,034
Sr Ag (micro-ohmios.cm):	4,56

5 En comparación con el artículo recubierto descrito anteriormente en la sección de antecedentes, puede observarse que la adición de la capa 12 de óxido de titanio sobre la capa 9 reflectora de IR produjo sorprendentemente que la resistividad específica (specific resistivity – SR) de la capa 9 reflectora de IR disminuyera, permitiendo de este modo la mejora en las propiedades térmicas del recubrimiento (comparar el valor de SR para la capa 9 reflectora de IR de 4,56 micro-ohmios.cm del Ejemplo anteriormente citado, con el valor más elevado de 5,43 para el recubrimiento sin la capa 12 de óxido de titanio descrita en la sección de antecedentes. Esto evidencia resultados inesperados.

10 Además, con respecto a la capa 9 reflectora de IR que se ha depositado mediante pulverización catódica usando una mezcla de gases Ar y Kr, se ha descubierto sorprendentemente que el uso de gas Kr durante el proceso de pulverización catódica al vacío de la capa reflectora de IR de o que incluye Ag da como resultado valores de k mejorados para una capa reflectora de IR que comprende Ag, y por lo tanto mejores propiedades de resistencia y/o emitancia.

15 Cuando se usó el ejemplo monolítico anteriormente mencionado en una unidad de ventana de IG, la unidad de ventana de IG tuvo un valor U de aproximadamente 1,1 W/(m²K).

20 Aunque la invención se ha descrito en relación con lo que actualmente se considera como la realización más práctica y preferida, debe entenderse que la invención no está limitada a la realización descrita, sino que por el contrario se pretende cubrir varias modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas en el ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo recubierto que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato (1) de vidrio, comprendiendo el recubrimiento:
- 5 una capa que comprende óxido de cinc (7);
una capa (9) reflectora de infrarrojos (IR) que comprende plata situada sobre el sustrato (1) sobre y en contacto con la capa que comprende óxido de cinc (7);
una capa (12) que comprende óxido de titanio situada sobre la capa (9) reflectora de IR;
- 10 una capa que comprende nitruro de silicio (15) y/u óxido metálico (13) situada sobre la capa (12) que comprende óxido de titanio; y en donde
la capa (9) reflectora de IR tiene una resistividad específica (specific resistivity – SR) no superior a 5,0 micro-ohmios.cm, en donde
la capa que comprende óxido de titanio (12) está más oxidada en una parte central de la misma con respecto al espesor, que en las respectivas partes superior e inferior de la misma.
- 15
2. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en donde la capa (9) reflectora de IR que comprende plata tiene una resistividad específica (specific resistivity – SR) no superior a 4,8 micro-ohmios.cm.
- 20
3. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en donde la capa (9) reflectora de IR que comprende plata tiene una resistividad específica (specific resistivity – SR) no superior a 4,6 micro-ohmios.cm.
4. Un método para fabricar un artículo recubierto, comprendiendo el método: proporcionar un sustrato de vidrio (1); formar una capa que comprende óxido de cinc (7) sobre el sustrato de vidrio; formar una capa (9) reflectora de IR que comprende plata en el sustrato (1) sobre y en contacto con la capa que comprende óxido de cinc (7), en donde la capa (9) reflectora de IR tiene una resistividad específica (specific resistivity – SR) no superior a 5,0 microohmios.cm; depositar una capa que comprende óxido de titanio (12) en el sustrato (1) sobre la capa (9) reflectora de IR de una forma en donde la capa que comprende óxido de titanio (12) se deposita más oxidada en una parte central de la misma con respecto al espesor, que en las respectivas partes superior e inferior de la misma; formar una capa que comprende nitruro de silicio (15) y/u óxido metálico (13) situada sobre la capa (12) que comprende óxido de titanio.
- 25
- 30
5. El método de la reivindicación 4, en donde la capa (9) reflectora de IR que comprende plata tiene una resistividad específica (specific resistivity – SR) no superior a 4,8 micro-ohmios.cm.
- 35
6. El método de la reivindicación 4, en donde la capa (9) reflectora de IR que comprende plata tiene una resistividad específica (specific resistivity – SR) no superior a 4,6 micro-ohmios.cm.
- 40

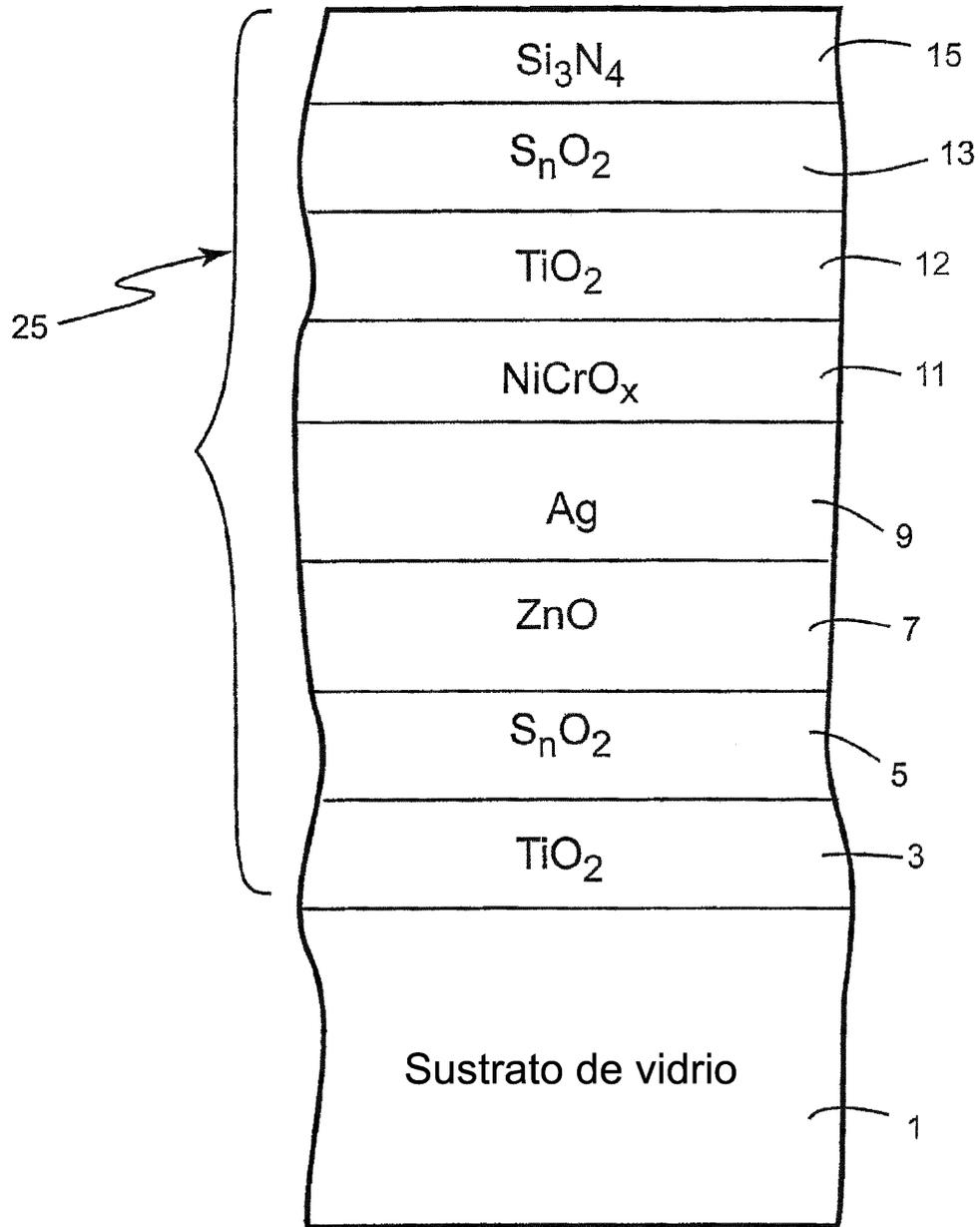


Fig. 1

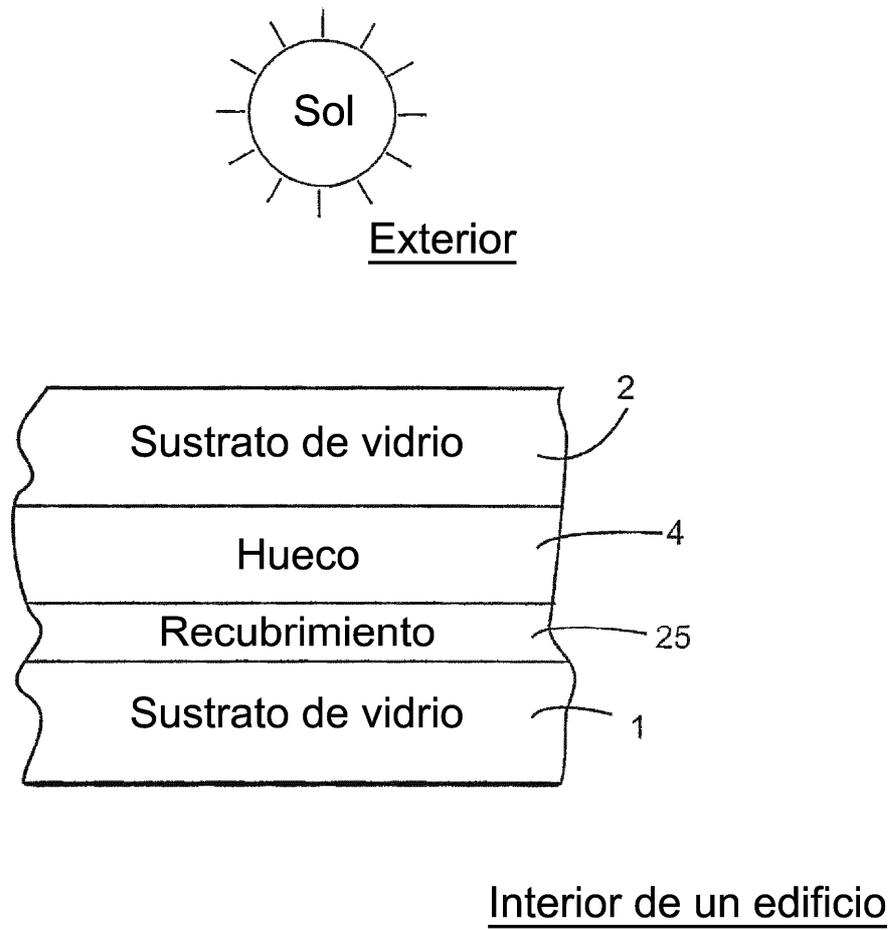


Fig. 2

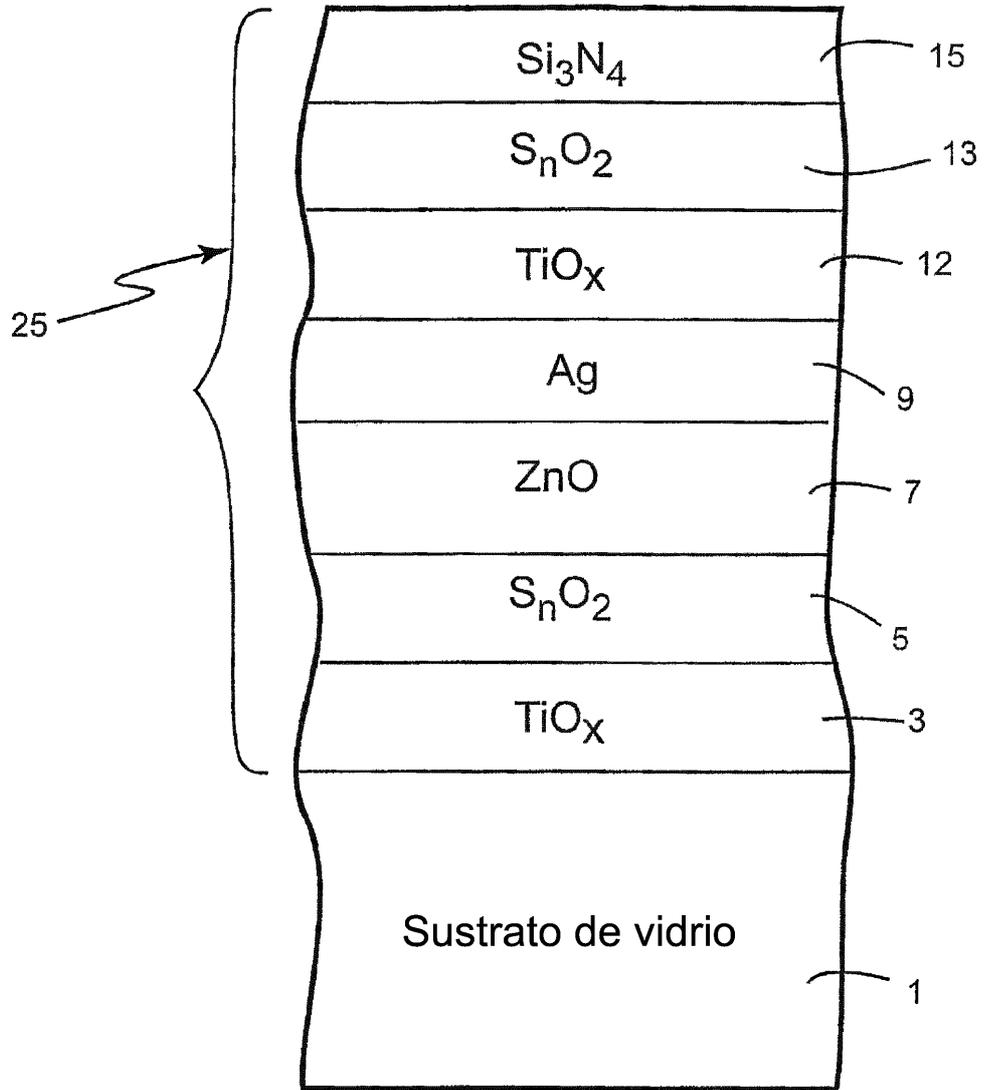


Fig. 3

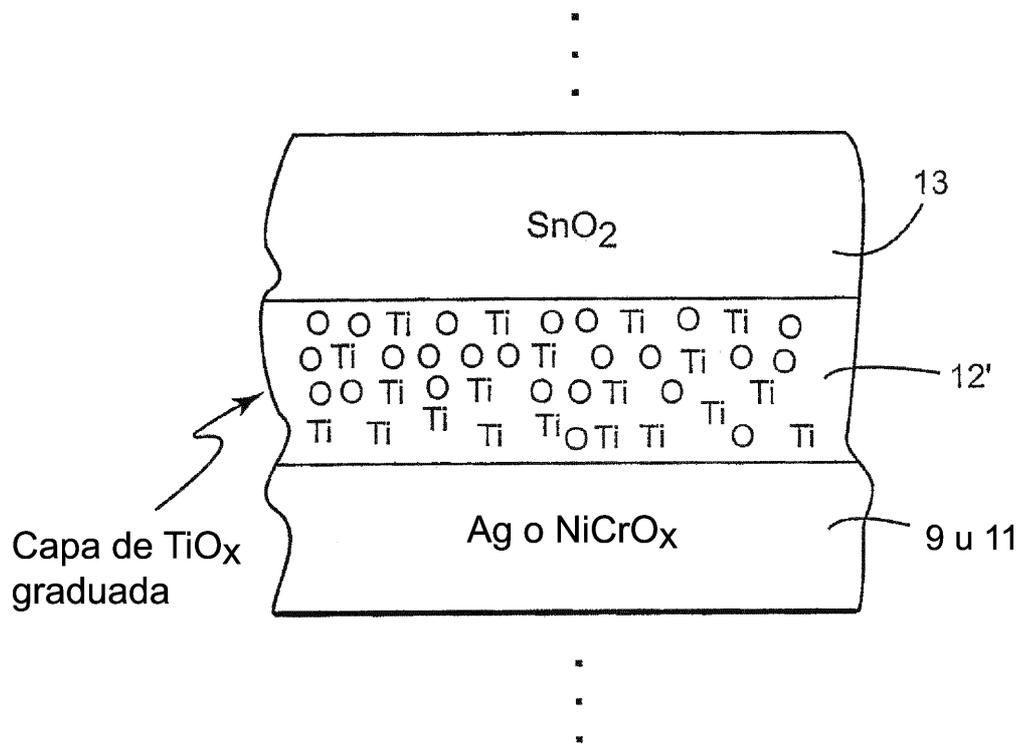


Fig. 4