

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 680**

51 Int. Cl.:

B32B 38/08 (2006.01)

B32B 43/00 (2006.01)

B65B 33/00 (2006.01)

B32B 17/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2012 PCT/US2012/043203**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2013 WO13003130**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2012 E 12731846 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 2726286**

54 Título: **Método de fabricación de un artículo recubierto tratado con calor utilizando recubrimiento de carbono de tipo diamante (DLC) y película protectora sobre superficie grabada con ácido**

30 Prioridad:
30.06.2011 US 201113174336

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.04.2020

73 Titular/es:
**GUARDIAN GLASS, LLC (100.0%)
2300 Harmon Road
Auburn Hills MI 48326, US**

72 Inventor/es:
**WANG, JIANGPING y
PETRMICHL, RUDOLPH, H.**

74 Agente/Representante:
DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 757 680 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método de fabricación de un artículo recubierto tratado con calor utilizando recubrimiento de carbono de tipo diamante (DLC) y película protectora sobre superficie grabada con ácido

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

15 Antecedentes y sumario de realizaciones ilustrativas de la invención

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

25 En algunos casos se conoce el Diamond-like carbon (Carbono cuasi diamante - DLC) por sus propiedades de resistencia a arañazos. Por ejemplo, se describen diferentes tipos de DLC en las siguientes patentes US-6.303.226; US-6.303.225; US-6.261.693; US-6.338.901; US-6.312.808; US-6.280.834; US-6.284.377; US-6.335.086; US-5.858.477; US-5.635.245; US-5.888.593; US-5.135.808; US-5.900.342 y US-5.470.661.

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

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

40 Determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención se refieren a un método de fabricación de un artículo recubierto tratado térmicamente (HT) para usar en aplicaciones de mamparas de ducha, aplicaciones para ventanas, aplicaciones de sobremesa, o cualquier otra aplicación adecuada. Esta invención se refiere a un método de fabricación de un artículo recubierto que incluye una etapa de tratamiento térmico de un sustrato de vidrio recubierto con al menos una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC), o una película protectora suprayacente sobre el mismo.

45 La película protectora consiste en o incluye tanto (a) una capa barrera o de bloqueo de oxígeno, como (b) una capa desprendible. Después y/o durante el tratamiento térmico (p. ej., templado térmico o similar) la película protectora puede eliminarse total o parcialmente. Otras realizaciones de esta invención se refieren al artículo recubierto con tratamiento térmico previo o al artículo recubierto con tratamiento térmico posterior.

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

55 En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, se proporciona un método de fabricación de un artículo recubierto tratado térmicamente, comprendiendo el método: proporcionar un sustrato de vidrio; formar al menos una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC) sobre el sustrato de vidrio; formar una película protectora sobre el sustrato de vidrio sobre al menos la capa que comprende DLC, la película protectora incluye una capa desprendible y una capa barrera al oxígeno, siendo la capa desprendible y la capa barrera de oxígeno de diferentes materiales y/o de diferente estequiometría una con respecto de la otra; tratar térmicamente el sustrato de vidrio con la capa que comprende DLC y la película protectora sobre el mismo, de modo que durante el tratamiento térmico la película protectora evita un quemado significativo de la capa que comprende DLC, donde el tratamiento térmico comprende calentar el sustrato de vidrio a temperatura(s) suficiente(s) para el templado térmico, el refuerzo térmico, y/o la curvatura térmica; y exponer la película protectora a un líquido de eliminación y eliminar, al menos, parte de la película protectora durante y/o después de dicho tratamiento térmico.

5 En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, se proporciona un método de fabricación de un artículo recubierto tratado térmicamente, comprendiendo el método: tratar térmicamente un sustrato de vidrio recubierto, comprendiendo el sustrato de vidrio recubierto, antes del tratamiento térmico, un sustrato de vidrio, una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC) sobre el sustrato de vidrio y una película protectora sobre el sustrato de vidrio sobre al menos la capa que comprende DLC, donde la película protectora incluye una capa desprendible y una capa barrera de oxígeno y la capa desprendible y la capa barrera de oxígeno son de materiales diferentes y/o de diferente estequiometría una con respecto de la otra; durante dicho tratamiento térmico del sustrato de vidrio recubierto con la capa que comprende DLC y la película protectora sobre ella, la película protectora evita un quemado significativo de la capa que comprende DLC, y en donde el tratamiento térmico comprende calentar el sustrato de vidrio a temperatura(s) suficiente(s) para el templado térmico, el reforzado térmico, y/o la curvatura térmica; y exponer la película protectora a un líquido de eliminación y eliminar, al menos, parte de la película protectora durante y/o después de dicho tratamiento térmico.

15 En determinadas realizaciones ilustrativas comparativas, que no forman parte de la invención, se proporciona un método de fabricación de un artículo recubierto, comprendiendo el método: proporcionar un sustrato de vidrio que incluye superficies principales primera y segunda, siendo la primera superficie principal expuesta a un baño de estaño durante la fabricación del sustrato de vidrio y siendo la segunda superficie principal opuesta a la primera superficie principal y grabada con ácido; tratar con haz de iones la primera superficie principal del sustrato para eliminar una parte de superficie del sustrato, comprendiendo la parte de superficie estaño, óxido de estaño y/o contaminantes de superficie; disponer una capa que incluye circonio sobre la primera superficie principal después de dicho tratamiento con haz de iones; y disponer una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC), directa o indirectamente, sobre la capa que incluye circonio. El sustrato de vidrio con la capa que incluye circonio y la capa que comprende DLC se puede tratar térmicamente a una temperatura suficiente para el templado térmico, el refuerzo térmico y/o la curvatura térmica para provocar el quemado de la capa que comprende DLC pero sin causar también un quemado significativo de la capa que incluye circonio.

25 En determinadas realizaciones ilustrativas comparativas, que no forman parte de la invención, se proporciona un método de fabricación de un artículo recubierto tratado térmicamente, comprendiendo el método: proporcionar un sustrato de vidrio que incluye una primera y una segunda superficie principal, habiéndose expuesto la primera superficie principal a un baño de estaño durante la fabricación del sustrato de vidrio y habiéndola tratado con haz de iones para retirar una parte de superficie de la misma que comprende estaño, óxido de estaño, y/o contaminantes de superficie, siendo la segunda superficie principal opuesta a la primera superficie principal y habiéndola grabado con ácido, y soportando la primera superficie principal, con el fin de apartarla del sustrato, una capa que incluye circonio y una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC); y tratar térmicamente el sustrato de vidrio con la capa que incluye circonio y la capa que comprende DLC sobre la misma, para retirar la capa que comprende DLC y hacer que al menos una parte de la capa que incluye circonio quede expuesta como capa más externa del artículo recubierto tratado térmicamente.

40 En determinadas realizaciones ilustrativas comparativas que no forman parte de la invención, se proporciona un artículo recubierto tratable térmicamente que comprende: un sustrato de vidrio que tiene superficies principales primera y segunda, siendo la primera superficie principal una cara de estaño del sustrato y siendo molida o grabada por haz de iones para eliminar el estaño, óxido de estaño y/o contaminantes de superficie de una parte de superficie de la misma, siendo la segunda superficie principal grabada con ácido. La primera superficie principal soporta al menos temporalmente, para apartarla del sustrato: una capa que comprende nitruro de circonio, y una capa que comprende el carbono de tipo diamante (DLC). El sustrato de vidrio se puede tratar térmicamente para (a) ocasionar la retirada de la capa que comprende DLC, y (b) convertir la capa que comprende nitruro de circonio en una capa que comprende óxido de circonio. La primera superficie principal molida o grabada mediante haz de iones hace que después del tratamiento se forme menos opacidad de la que se formaría de cualquier otra manera si la primera superficie principal no fuera molida o grabada con haz de iones.

50 En determinadas realizaciones ilustrativas comparativas que no forman parte de la invención, se proporciona un artículo recubierto tratado térmicamente que comprende: un sustrato de vidrio que tiene superficies principales primera y segunda, siendo la primera superficie principal una cara de estaño del sustrato y siendo molida o grabada por haz de iones para eliminar el estaño, óxido de estaño y/o contaminantes de superficie de una parte de superficie de la misma, y siendo la segunda superficie principal grabada con ácido. La primera superficie principal soporta, para apartarlas del sustrato: una capa que comprende nitruro de circonio, y una capa que comprende el carbono de tipo diamante (DLC). La primera superficie principal molida o grabada mediante haz de iones hace que después del tratamiento se forme menos opacidad de la que se formaría de otra manera si la primera superficie principal no fuera molida o grabada con haz de iones.

60 En determinadas realizaciones ilustrativas comparativas, que no forman parte de la invención, se proporciona un método de fabricación de un artículo recubierto, comprendiendo el método: proporcionar un sustrato de vidrio que incluye superficies principales primera y segunda, siendo la primera superficie principal expuesta a un baño de estaño durante la fabricación del sustrato de vidrio y siendo la segunda superficie principal opuesta a la primera superficie principal y grabada con ácido; tratar con haz de iones la primera superficie principal del sustrato para eliminar una parte de superficie del sustrato, comprendiendo la parte de superficie estaño, óxido de estaño y/o contaminantes de superficie; disponer una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC) sobre la primera superficie principal después de dicho tratamiento con haz de iones; y disponer una película protectora sobre el sustrato de vidrio sobre al menos la capa que comprende DLC, incluyendo la película protectora al menos capa desprendible y capa barrera de oxígeno, siendo las capas desprendible y

de barrera de oxígeno de diferentes materiales y/o diferentes estequiometrías una con respecto de la otra. El sustrato de vidrio con la capa que comprende DLC y la capa protectora sobre la misma se puede tratar térmicamente a una temperatura suficiente para el templado térmico, el refuerzo térmico y/o la curvatura térmica para provocar la retirada de la capa protectora sin ocasionar un quemado significativo de la capa que comprende DLC.

5 En determinadas realizaciones ilustrativas comparativas, que no forman parte de la invención, se proporciona un método de fabricación de un artículo recubierto, comprendiendo el método: proporcionar un sustrato de vidrio que incluye una primera y una segunda superficie principal, habiéndose expuesto la primera superficie principal a un baño de estaño durante la fabricación del sustrato de vidrio y habiéndola tratado con haz de iones para retirar una parte de
10 superficie de la misma que comprende estaño, óxido de estaño, y/o contaminantes de superficie, siendo la segunda superficie principal opuesta a la primera superficie principal y habiéndola grabado con ácido con un atacante ácido débil o fuerte, soportando la primera superficie principal, con el fin de apartarla del sustrato, una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC), un capa desprendible y una capa barrera de oxígeno; y tratar térmicamente el sustrato de vidrio con la capa que comprende DLC, la capa desprendible, y la capa barrera de oxígeno sobre la misma, para
15 retirar las capas desprendible y de barrera de oxígeno y hacer que al menos una parte de la capa que comprende DLC quede expuesta como capa más externa del artículo recubierto tratado térmicamente.

En determinadas realizaciones ilustrativas comparativas que no forman parte de la invención, se proporciona un artículo recubierto tratable térmicamente que comprende: un sustrato de vidrio que tiene superficies principales primera y segunda, siendo la primera superficie principal una cara de estaño del sustrato y siendo molida o grabada por haz de iones para eliminar el estaño, óxido de estaño y/o contaminantes de superficie de una parte de superficie de la misma, siendo la segunda superficie principal grabada con ácido. La primera superficie principal soporta al menos temporalmente, para apartarlas del sustrato: una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC); una
20 capa desprendible que incluye cinc; y una capa que comprende nitruro de aluminio. El sustrato de vidrio se puede tratar térmicamente para retirar la capa desprendible que incluye cinc y la capa que comprende nitruro de aluminio, dejando la capa que comprende DLC como capa más externa. La primera superficie principal molida o grabada mediante haz de iones hace que después del tratamiento se forme menos opacidad de la que se formaría de otra manera si la primera superficie principal no fuera molida o grabada con haz de iones.

En determinadas realizaciones ilustrativas comparativas que no forman parte de la invención, se proporciona un artículo recubierto tratado térmicamente que comprende: un sustrato de vidrio que tiene superficies principales primera y segunda, siendo la primera superficie principal una cara de estaño del sustrato y siendo molida o grabada mediante haz de iones para eliminar el estaño, óxido de estaño y/o contaminantes de superficie de una parte de superficie de la misma, siendo la segunda superficie principal grabada con ácido con un atacante ácido débil o fuerte. La primera
30 superficie principal soporta una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC). La primera superficie principal molida o grabada mediante haz de iones hace que después del tratamiento se forme menos opacidad de la que se formaría de otra manera si la primera superficie principal no fuera molida o grabada con haz de iones.

En esta invención, se proporciona un método de fabricación de un artículo recubierto, comprendiendo el método: proporcionar un sustrato de vidrio que incluye superficies principales primera y segunda, siendo la primera superficie principal grabada con ácido con atacante ácido débil y siendo la segunda superficie principal opuesta a la primera superficie principal; disponer una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC) sobre la primera superficie principal y disponer una película protectora sobre el sustrato de vidrio sobre al menos la capa que comprende DLC, incluyendo la película protectora al menos capas desprendible y de barrera de oxígeno, siendo las capas desprendible
40 y de barrera de oxígeno de diferentes materiales y/o diferentes estequiometrías una con respecto de la otra. El sustrato de vidrio con la capa que comprende DLC y la capa protectora sobre la misma se puede tratar térmicamente a una temperatura suficiente para el templado térmico, el refuerzo térmico y/o la curvatura térmica para provocar la retirada de la capa protectora sin ocasionar un quemado significativo de la capa que comprende DLC.

En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, se proporciona un método de fabricación de un artículo recubierto tratado térmicamente, comprendiendo el método: proporcionar un sustrato de vidrio que incluye superficies principales primera y segunda, habiendo sido la primera superficie principal grabada con ácido con atacante ácido débil, siendo la segunda superficie principal opuesta a la primera superficie principal. La primera superficie principal soporta, para apartarla del sustrato: una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC) en la primera superficie principal, y una película protectora que incluye al menos capas desprendible y de barrera de oxígeno, siendo las capas desprendible y de barrera de oxígeno materiales diferentes y/o con diferentes estequiometrías una con respecto a la otra. El sustrato de vidrio con la capa que comprende DLC y la película protectora sobre la misma se trata
50 térmicamente, para retirar las capas desprendible y de barrera de oxígeno y hacer que al menos una parte de la capa que comprende DLC quede expuesta como capa más externa del artículo recubierto tratado térmicamente.

El método descrito anteriormente puede dar lugar a un artículo recubierto que puede tratarse térmicamente, que comprende: un sustrato de vidrio que tiene superficies primera y segunda, siendo la primera superficie principal grabada con ácido con dos pasadas de un atacante ácido débil. La primera superficie principal soporta al menos temporalmente, para apartarla del sustrato: una capa que comprende silicio; una capa que comprende diamond-like carbon (carbono cuasi diamante - DLC); una capa desprendible que incluye cinc; y una capa que comprende nitruro de aluminio. El sustrato de vidrio se puede tratar térmicamente para ocasionar la retirada de la capa
60

desprendible que incluye cinc y la capa que comprende nitruro de aluminio, dejando la capa que comprende DLC como capa más externa. El artículo recubierto tiene una resistencia al rayado superior a la que tendría de otra manera si la primera superficie principal fuera grabada con atacante ácido fuerte.

5 **Breve descripción de los dibujos**

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

10 La Figura 2 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto, antes y después del tratamiento térmico.

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

15 La Figura 4 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto, antes y después del tratamiento térmico

20 La Figura 5 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto, antes y después del tratamiento térmico.

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

25 La Figura 7 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto, antes y después del tratamiento térmico.

La Figura 8 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto, antes y después del tratamiento térmico.

30 La Figura 9 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto que tiene un aspecto liso y sedoso, antes y después del tratamiento térmico.

35 La Figura 10 es una vista esquemática de un haz de iones utilizado para “reacondicionar” un sustrato que tiene un aspecto liso y sedoso.

La Figura 11 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto que tiene un aspecto liso y sedoso, y poca opacidad posterior al tratamiento térmico.

40 La Figura 12 es una vista en sección transversal esquemática de otro artículo recubierto que tiene un aspecto liso y sedoso, y poca turbiedad posterior al tratamiento térmico.

La Figura 13 compara artículos recubiertos que han sido grabados con haz de iones (izquierda) con artículos recubiertos que no han sido grabados con haz de iones (derecha).

45 La Figura 14 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto que tiene un aspecto liso y sedoso y una resistencia al rayado mejorada.

50 La Figura 15 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto que puede tratarse térmicamente que tiene un aspecto liso y sedoso y una resistencia al rayado mejorada según esta invención.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas de la invención

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

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

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

La Fig. 1 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto, antes y después del tratamiento térmico, según una realización ilustrativa de esta invención. De forma típica, el artículo recubierto sobre la cara izquierda de la Fig. 1 está presente durante una etapa de fabricación antes del tratamiento térmico (HT), pero también puede estar presente después del HT en determinados casos. El artículo recubierto mostrado en la Fig. 1 incluye sustrato 1 de vidrio, capa 11 que incluye DLC, y película 17 protectora de sacrificio que incluye dos o más capas. La película 17 protectora incluye capas 17a y 17b primera y segunda que pueden ser del mismo material o de un material o materiales diferentes.

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

La capa 11 que incluye DLC puede ser de aproximadamente 5 a 1000 ángstrom (Å) de espesor en determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, más preferiblemente de 10-300 Å de espesor y, con máxima preferencia, de 20 a 65 Å de espesor, posiblemente de aproximadamente 25-50 Å de espesor, siendo un espesor ilustrativo aproximadamente 30 ángstrom. En algunas realizaciones ilustrativas de esta invención, la capa 11 de DLC puede tener una dureza media de al menos aproximadamente 10 GPa, más preferiblemente al menos aproximadamente 20 GPa y con máxima preferencia de aproximadamente 20-90 GPa. Dicha dureza hace a la(s) capa(s) 11 resistente(s) al rayado, a ciertos disolventes y/o similares. En algunas realizaciones ilustrativas, la capa 11 puede ser de un tipo especial de DLC conocido como carbono amorfo altamente tetraédrico (t-aC), o incluirlo, y puede ser hidrogenado (t-aC:H) en determinadas realizaciones. En determinadas realizaciones hidrogenadas, el DLC de tipo t-aC o de cualquier otro tipo adecuado puede incluir de 1 a 30 % de hidrógeno, más preferiblemente de 5-20 % de H y, con máxima preferencia, de 10-20 % de H. Este tipo t-aC de DLC incluye más enlaces de carbono-carbono (C - - C) con hibridación sp^3 que enlaces de carbono-carbono (C - - C) con hibridación sp^2 . En determinadas realizaciones ilustrativas, al menos aproximadamente 30 % o 50 % de los enlaces de carbono-carbono en la capa 11 de DLC pueden ser enlaces de carbono-carbono (C - - C) con hibridación sp^3 , más preferiblemente al menos aproximadamente 60 % de los enlaces de carbono-carbono en la capa 11 pueden ser enlaces de carbono-carbono (C - - C) con hibridación sp^3 y, con mayor preferencia, al menos aproximadamente 70 % de los enlaces de carbono-carbono en la capa 11 pueden ser enlaces de carbono-carbono (C - - C) con hibridación sp^3 . En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, el DLC puede tener una densidad media de al menos aproximadamente 2,4 g/cm³, más preferiblemente al menos aproximadamente 2,7 g/cm³. Las fuentes de haces de iones lineales ilustrativas que pueden utilizarse para depositar la capa 11 que incluye DLC sobre el sustrato 1 incluyen cualquiera de aquellas de las patentes US-6.261.693, US-6.002.208, US-6.335.086 o US-6.303.225. Cuando se usa una fuente de haces de iones para depositar la(s) capa(s) 11, se pueden usar gases de alimentación de hidrocarburo (p. ej., C₂H₂), HMDSO, o cualquier otro gas adecuado, en la fuente de haces de iones para hacer que la fuente emita un haz de iones hacia el sustrato 1 para formar la(s) capa(s) 11. Se observa que la dureza y/o densidad de la(s) capa(s) 11 pueden ajustarse variando la energía de los iones del aparato de deposición.

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

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

La película 17 protectora sacrificial se proporciona para proteger la capa 11 de DLC durante el HT. Si no se proporcionara la película 17, el DLC 11 se oxidaría significativamente durante el HT y se quemaría, haciendo así el producto final vulnerable al rayado. Sin embargo, la presencia de la película 17 protectora sacrificial evita o reduce la cantidad de oxígeno que puede alcanzar el DLC 11 durante el HT de la atmósfera que lo rodea, impidiendo así que

el DLC se oxide significativamente durante el HT. Como resultado, después del HT, la capa 11 que incluye DLC permanece en el sustrato 1 de vidrio para proporcionar resistencia al rayado y/o similares. La película 17 protectora incluye tanto una capa 17b de bloqueo o barrera de oxígeno como una capa desprendible 17a.

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

En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, la capa 17a pueden ser de, o incluir, ZnO_y y la capa 17b pueden ser de, o incluir, ZnO_x , donde $x > y$ (es decir, la capa 17b contiene más oxígeno que la capa 17a). Además, en determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, y es de aproximadamente 0 a 0,9, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 0,9, aún más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 0,8 y, posiblemente, de aproximadamente 0,1 a 0,7. Además, en determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, x es superior a y, y x es de aproximadamente 0,3 a 1,0, más preferiblemente de aproximadamente 0,3 a 0,99, aún más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 0,95 y, posiblemente, de aproximadamente 0,6 a 0,90. Por lo tanto, se apreciará que en determinados casos ilustrativos, ambas capas 17a y 17b pueden ser de o incluir óxido de cinc, y ambas capas 17a y 17b pueden ser subestequiométricas.

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

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

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

En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, la capa desprendible 17a (p. ej., de cinc u óxido de cinc subestequiométrico) puede depositarse (p. ej., mediante pulverización catódica) de modo que sea de aproximadamente 5 a 2000 nm (50 - 20.000 Å) de espesor, más preferiblemente de aproximadamente 5 a 300 nm (50- 3000 Å) de espesor, aún más preferiblemente de aproximadamente 10 a 100 nm (100-1000 Å) de espesor, siendo un espesor ilustrativo de aproximadamente 10 a 30 nm (100-300 Å). En determinadas realizaciones, la capa 17b que incluye óxido de cinc puede depositarse (p. ej., mediante pulverización catódica) de modo que sea de aproximadamente 20-1000 nm (200-10.000 Å)

de espesor, más preferiblemente de aproximadamente 50 a 500 nm (500-5000 Å) de espesor, más preferiblemente de aproximadamente 100 a 300 nm (1000-3000 Å) de espesor, siendo un espesor ilustrativo aproximadamente 200 nm (2000 Å). La capa 17a más metálica puede ser más espesa que la capa 17b menos metálica en determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención; la capa 17a puede ser al menos dos veces más espesa que la capa 17b en determinados casos ilustrativos antes del HT. Un espesor preferido de la película 17 de sacrificio total, en determinadas realizaciones ilustrativas, es inferior a aproximadamente 1000 nm (10.000 Å), más preferiblemente inferior a aproximadamente 300 nm (3000 Å) y, con máxima preferencia, inferior a aproximadamente 100 nm (1000 Å).

En la Fig. 2 se ilustra otra realización ilustrativa comparativa, que no forma parte de la invención. La realización de la Fig. 2 es la misma que la realización de la Fig. 1 anteriormente descrita, salvo que en la realización de la Fig. 2 se proporciona una capa barrera 6 entre el sustrato 1 de vidrio y la capa 11 que incluye DLC. La capa barrera 6 puede ser dieléctrica en determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención. La capa barrera 6 opcional es para evitar o reducir la migración del oxígeno y/o el sodio (Na) desde el vidrio 1 al DLC 11 durante el HT. En este sentido, dicha capa barrera 6 opcional puede mejorar las características ópticas globales del artículo recubierto después del HT. La capa barrera 6 puede ser de, o incluir, óxido de silicio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio y/o similares, aunque también pueden utilizarse otros materiales de barrera. La capa de barrera 6 se forma sobre el sustrato 1 de vidrio mediante pulverización catódica, o mediante cualquier otra técnica adecuada. La capa barrera 6 puede ser de aproximadamente 1 a 100 nm (de 10 a 1000 Å) de espesor en determinadas realizaciones ilustrativas, más preferiblemente de 5 a 50 nm (de 50 a 500 Å) de espesor y, con máxima preferencia, de 5 a 20 nm (de 50 a 200 Å) de espesor. Se observa que también puede proporcionarse una o varias capa(s) barrera(s) 6 en otras realizaciones ilustrativas de esta invención, por ejemplo en cualquiera de las Figs. 4-7, si se desea, entre el DLC 11 y el sustrato 1 de vidrio.

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

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

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

Una ventaja significativa asociada al uso de cinc y/u óxido de cinc en la película 17 es su facilidad de eliminación tras el HT. Las capas protectoras, tales como nitruro de silicio, son a veces no deseables puesto que requieren un grabado químico complejo para retirarlas tras el HT. Por otro lado, se ha descubierto que cuando la película 17 es de cinc y/u óxido de cinc, soluble en vinagre y/o agua (posiblemente solo agua sin requerirse vinagre en determinadas realizaciones preferidas), la aplicación de vinagre y/o agua permite retirar fácilmente partes de la película 17 de forma no tóxica tras el HT. De nuevo, en determinadas realizaciones ilustrativas, es posible retirar el óxido de cinc solamente con agua (sin necesitarse vinagre) en determinados casos, lo que resulta ventajoso desde un punto de vista económico y de procesamiento. En determinados casos ilustrativos, el frotado con estos líquidos puede ser especialmente

ventajoso para eliminar la película 17 después del HT del artículo recubierto mientras aún está caliente (p. ej., cuando la película 17 está aproximadamente a 80-200 °C, más preferiblemente a aproximadamente 100-180 °C; aunque la eliminación de la película 17 también puede tener lugar a temperatura ambiente en ciertas realizaciones ilustrativas).

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

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

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

La capa desprendible 17a puede ser de cualquier material adecuado que se disuelva o reacciona fácilmente con agua, vinagre, o blanqueador. La capa desprendible 17a preferiblemente tiene un punto de fusión (o temperatura de disociación) por encima de 580 o 600 °C en determinadas realizaciones ilustrativas. La capa desprendible 17a
25 puede ser de, o incluir, óxidos, subóxidos, nitruros y/o subnitruros de boro, boruro de titanio, magnesio, cinc, y mezclas de los mismos. Los materiales preferidos para la capa desprendible 17a en determinadas realizaciones ilustrativas son subóxidos de cinc, boruro de magnesio y/o de titanio. Cabe señalar que el término "óxido" en la presente memoria es lo suficientemente amplio para abarcar subóxidos.
30

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

La Fig. 5 muestra una realización ilustrativa comparativa, que no forma parte de la invención, donde la capa desprendible 17a es de o incluye un subóxido de magnesio (MgO_x), y la capa de bloqueo o barrera de oxígeno 17b es de o incluye carburo de silicio. Opcionalmente, se puede proporcionar una capa barrera 6 entre el DLC 11 y el sustrato
40 1 de vidrio en determinados casos de esta realización, para reducir la migración de sodio durante o a causa del HT. Después del tratamiento térmico o HT (p. ej., templado), el producto se expone a un líquido ligeramente reactivo (p. ej., agua, vinagre, amoníaco diluido y/o blanqueador) y el líquido penetra a través de la capa desprendible 17a a través de los poros o las juntas intergranulares en la(s) capas(s) suprayacentes y hace que la capa desprendible se separe del DLC 11. Por lo tanto, la capa desprendible 17a y la capa 17b barrera de oxígeno se retiran después del HT. El agua caliente es un líquido de liberación especialmente bueno para usar con los materiales mostrados en la realización de la Fig. 5. Los espesores ilustrativos son los siguientes en esta realización ilustrativa: capa barrera 6 de nitruro de silicio u oxinitruro de silicio formada por pulverización catódica con un espesor de aproximadamente 12,5 nm o 15 nm (125 o 150 Å); capa 11 de DLC de aproximadamente 5 nm (50 Å) de espesor; capa 17a de MgO_x de un espesor de
50 aproximadamente 19 nm (190 Å), y capa 17b de SiC de un espesor de aproximadamente 28 nm (280 Å).

La Fig. 6 muestra una realización ilustrativa comparativa, que no forma parte de la invención, donde la capa desprendible 17a es de, o incluye, un subóxido de cinc (ZnO_x), y la capa de bloqueo o barrera de oxígeno 17b es de, o incluye, nitruro de aluminio (AlN). Opcionalmente, se puede proporcionar una capa barrera 6 entre el DLC 11 y el sustrato 1 de vidrio en
55 determinados casos de esta realización, para reducir la migración de sodio durante o debido al HT. Después del tratamiento térmico o HT (p. ej., templado), el producto se expone a un líquido ligeramente reactivo (p. ej., agua, vinagre, amoníaco diluido y/o blanqueador) y el líquido penetra a través de la capa desprendible 17a a través de los poros o las juntas intergranulares en la(s) capas(s) suprayacentes y hace que la capa desprendible se separe del DLC 11. Por lo tanto, la capa desprendible 17a y la capa 17b barrera de oxígeno se retiran después del HT. El vinagre es un líquido de liberación especialmente bueno para usar con los materiales mostrados en la realización de la Fig. 6. Los espesores ilustrativos son los siguientes en esta realización ilustrativa: capa barrera 6 de nitruro de silicio con un espesor de aproximadamente 15 nm (150 Å); capa 11 de DLC de aproximadamente 5 nm (50 Å) de espesor; capa 17a de ZnO_x de un espesor de aproximadamente 50 nm (500 Å), y capa 17b de AlN de un espesor de aproximadamente 20 (200 Å).
60
65

La Fig. 7 muestra una realización ilustrativa comparativa, que no forma parte de la invención, donde la capa desprendible 17a es de, o incluye, un subóxido de Mg (MgO_x), y la capa de bloqueo o barrera de oxígeno 17b es de, o incluye, nitruro de aluminio (AlN). Opcionalmente, se puede proporcionar una capa barrera 6 entre el DLC 11 y el sustrato 1 de vidrio en determinados casos de esta realización, para reducir la migración de sodio durante o debido al HT. Después del tratamiento térmico o HT (p. ej., templado), el producto se expone a un líquido ligeramente reactivo (p. ej., agua, vinagre, amoníaco diluido y/o blanqueador) y el líquido penetra a través de la capa desprendible 17a a través de los poros o las juntas intergranulares en la(s) capas(s) suprayacentes y hace que la capa desprendible se separe del DLC 11. Por lo tanto, la capa desprendible 17a y la capa 17b barrera de oxígeno se retiran después del HT. El agua caliente es un líquido de liberación especialmente bueno para usar con los materiales mostrados en la realización de la Fig. 7. Los siguientes son espesores ilustrativos en esta realización ilustrativa: capa 11 de DLC de un espesor de aproximadamente 5 nm (50 Å); capa 17a de MgO_x de un espesor de aproximadamente 23 nm (230 Å), y capa 17b de AlN de un espesor de aproximadamente 20 nm (200 Å).

La Fig. 8 es aplicable a cualquiera de las realizaciones descritas también anteriormente. La Fig. 8 muestra una realización ilustrativa donde la capa desprendible 17a es de, o incluye, un subóxido de cinc (ZnO_x), la capa de bloqueo o barrera de oxígeno 17b es de, o incluye, nitruro de aluminio (AlN) y se proporciona una capa protectora 17c de recubrimiento superior de, o que incluye, nitruro de silicio y/u oxinitruro de silicio. Opcionalmente, se puede proporcionar una capa barrera 6 (p. ej., de, o que incluye, nitruro de silicio, óxido de silicio y/u oxinitruro de silicio) entre el DLC 11 y el sustrato 1 de vidrio en determinados casos de esta realización, para reducir la migración de sodio durante o debido al HT. Después del tratamiento térmico o HT (p. ej., templado), el producto se expone a un líquido ligeramente reactivo (p. ej., agua, vinagre, amoníaco diluido y/o blanqueador) y el líquido penetra a través de la capa desprendible 17a a través de los poros o las juntas intergranulares en la(s) capas(s) suprayacentes y hace que la capa desprendible se separe del DLC 11. Por lo tanto, la capa desprendible 17a, la capa 17b barrera de oxígeno y la capa protectora 17c se retiran después del HT. El vinagre es un buen líquido de eliminación para usar con los materiales mostrados en la realización de la Fig. 8, aunque puede(n) utilizarse otro(s) líquido(s) también, o en su lugar, tal como agua, para eliminar la película 17 de sacrificio. Se puede usar cepillado (p. ej., mediante cepillos giratorios, tales como cepillos de nylon o similares) para eliminar la película 17 cuando se humedece con agua, o similares, en determinados casos ilustrativos. Los espesores ilustrativos son los siguientes en esta realización ilustrativa: capa 6 de barrera de nitruro de silicio de aproximadamente 10 a 30 nm (100-300 Å) de espesor (p. ej., de aproximadamente 20 nm (200 Å) de espesor); capa 11 de DLC de aproximadamente 3 a 6 nm (30-60 Å) de espesor (p. ej., de aproximadamente 3 a 5 nm (30-50 Å) de espesor); capa 17a de ZnO_x de aproximadamente 50 a 200 nm (500-2000 Å) de espesor, capa 17b de AlN de bloqueo de oxígeno de aproximadamente 10 a 30 nm (100-300 Å) de espesor (p. ej., de aproximadamente 20 nm (200 Å) de espesor), y capa 17c protectora que incluye nitruro de silicio de aproximadamente 0 a 50 nm (0-500 Å) de espesor (p. ej., de aproximadamente 20 a 30 nm (200-300 Å) de espesor). La capa 17c protectora basada en nitruro de silicio es ventajosa puesto que proporciona una mejor durabilidad mecánica de la película 17 de sacrificio, y evita o reduce los daños producidos al artículo recubierto de película durante el transporte y la manipulación (p. ej., si la película 17 es rayada, puede no proteger adecuadamente el DLC del quemado durante el HT).

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

Como se ha indicado anteriormente, el sustrato 1 puede ser de vidrio de sílice, cal y sosa o «vidrio común». Este u otro tipo de vidrio puede realizarse utilizando una línea de flotación, por ejemplo, con un baño de estaño. Como es conocido, un sustrato de, o que incluye, vidrio flotado puede tener dos superficies principales. Una primera superficie principal del sustrato puede estar en contacto con el baño de estaño durante el proceso de flotación, y la superficie principal opuesta (segunda) puede estar expuesta al entorno. Por lo tanto, en determinadas realizaciones ilustrativas, un sustrato puede tener dos superficies principales, a menudo denominadas “cara de estaño” y “cara de aire”, p. ej., debido a que la primera superficie principal está en contacto con el baño de estaño mientras que la superficie principal opuesta está expuesta al entorno o al aire.

En determinadas realizaciones ilustrativas, una de las caras de estaño y de aire, o ambas, de un sustrato pueden recubrirse, por ejemplo, utilizando los recubrimientos descritos en la presente descripción. Además, los recubrimientos, como se describe en la presente descripción, pueden depositarse sobre una o ambas superficies principales del sustrato, en realizaciones ilustrativas diferentes.

El vidrio decorativo es conocido. Este vidrio puede tener una base de vidrio de sílice, cal y sosa, y puede ser, por ejemplo, vidrio SatinDeco o vidrio SatinDeco Elegance comercializado por Guardian Industries Corp. Este tipo de vidrio comporta un aspecto “liso y sedoso”, es fácil de limpiar, y es resistente a los aceites del cuerpo que penetran el vidrio (haciéndolo de este modo resistente a las manchas y huellas de los dedos). Proporciona privacidad proporcionando al mismo tiempo todavía luz para que brille. Las propiedades visibles y de rendimiento pueden obtenerse mediante, por ejemplo, grabado del vidrio con ácido, creando de este modo una superficie de textura micrométrica. Hay que señalar que para un vidrio SatinDeco de 6 mm de espesor, por ejemplo, la

transmisión visible es de al menos 80 % desde ambas caras, más preferiblemente al menos 85 % desde ambas caras y, en algunos casos, 90,5 % o superior para la luz incidente sobre una superficie satinada mediante grabado químico y 88,5 % o superior para la luz incidente sobre una superficie no satinada mediante grabado químico. El tratamiento de grabado con ácido puede realizarse sobre una o ambas caras del vidrio, que puede(n) estar teñida(s) o ser de color neutro. El vidrio con este tipo de aspecto liso y sedoso se puede usar en diversas aplicaciones, incluidas cocinas, baño, oficinas, y otras áreas; para crear paredes divisorias, escaleras, puertas, murales y cerramientos de ducha; en el fin de lograr los efectos deseados para ventanas, techos y paredes; etc. El vidrio comercializado por SatinDeco y SatinDeco Elegance puede tener las siguientes valores de rugosidad:

	Ra	Rz	Rq	RSm
SatinDeco	1,92	11,11	2,02	61
SatinDeco Elegance	0,74	9,53	1,87	141

Se observa que el vidrio “Satin” comercializado por Walkerhas es similar al producto SatinDeco Elegance de Guardian, mientras que el vidrio “Velour” y “Opaque” comercializado por Walkerhas es similar al producto SatinDeco Guardian, y que las realizaciones ilustrativas de esta invención se pueden utilizar con estos u otro ácido o sustratos químicamente grabados de otra manera que proporcionan un aspecto sedoso y liso idéntico o similar.

Se apreciará que cuando se desea un aspecto liso y sedoso, también puede ser deseable utilizar los recubrimientos protectores que incluyen DLC descritos en la presente descripción. En tales casos, la cara de aire del vidrio puede ser grabada con ácido para crear el aspecto sedoso deseado. Por otra parte, el recubrimiento protector que incluye DLC puede aplicarse a la superficie principal opuesta o a la cara de estaño del vidrio. La Fig. 9 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto que tiene un aspecto liso y sedoso, antes y después del tratamiento térmico.

El tipo de grabado con ácido puede ser un grabado con ácido “fuerte” o un grabado con ácido “débil”. El vidrio SatinDeco puede producirse utilizando una sola pasada de atacante ácido fuerte, mientras que el vidrio SatinDeco Elegance puede producirse utilizando un atacante ácido débil en dos pasadas. La elección de un atacante ácido fuerte o débil puede dar como resultado diferentes texturas superficiales de la superficie grabada del vidrio. Por ejemplo, un atacante ácido fuerte tenderá a producir picos y valles pronunciados, mientras que un atacante ácido débil tenderá a producir picos y valles con una inclinación más suave que tienden a ser menos profundos que los producidos por el atacante ácido fuerte. Esto se traducirá a menudo también en una diferencia en la opacidad que se produce, de tal manera que los atacantes ácidos fuertes tienden a producir un vidrio que tiene más opacidad que un sustrato de vidrio tratado con un atacante ácido débil.

Como se muestra en la Fig. 9, el sustrato 1 de vidrio tiene una primera superficie principal 1a grabada con ácido que ayuda a proporcionar un aspecto liso y sedoso al artículo recubierto. Los picos y valles pronunciados mostrados en la Fig. 1 son similares a los producidos utilizando un atacante ácido fuerte en una pasada (aunque otras realizaciones ilustrativas pueden tener picos y valles pronunciados producidos por otros atacantes, si bien otras realizaciones ilustrativas más pueden tener picos suaves con valles menos profundos que pueden producirse con un atacante ácido suave en dos pasadas o de otro modo adecuado). La segunda superficie principal 1b soporta el recubrimiento protector. Por ejemplo, antes del tratamiento térmico, la segunda superficie principal 1b soporta uno o más dieléctricos 6, una capa que comprende DLC 11, y una película 17 protectora (que incluye una o más capas desprendibles 17a y una o más capas 17b de barrera de oxígeno). Después del tratamiento térmico y la eliminación de la película, la segunda superficie principal 1b soporta el uno o más dieléctricos 6 y la capa que comprende DLC 11.

En determinadas realizaciones ilustrativas comparativas, que no forman parte de la presente invención, la primera superficie principal 1a es la cara de aire del sustrato 1 de vidrio flotado, mientras que la segunda superficie principal 1b es la cara de estaño del sustrato 1 de vidrio flotado. Por supuesto, esto puede invertirse en diferentes realizaciones; se observa que la superficie grabada con ácido no soporta, además, el recubrimiento protector. Esto se debe a que la película protectora puede interferir con al menos algunas de las propiedades ventajosas transmitidas por el grabado ácido y/o puede no proporcionar una buena superficie para el depósito posterior de la capa que comprende DLC. Para obtener un buen equilibrio de la resistencia protectora frente al rayado debido al DLC junto con el aspecto liso y sedoso deseado y las propiedades contra las huellas de los dedos y de fácil limpieza a partir del grabado con ácido, puede ser deseable disponer el DLC en la superficie opuesta de las superficies grabadas con ácido. Por lo general, la superficie grabada con ácido es la cara de aire del sustrato (p. ej., para mayor facilitar durante la fabricación). Por lo tanto, como se ha indicado anteriormente, la capa que comprende el DLC 11 puede estar dispuesta sobre la cara de estaño del sustrato de flotación, mientras que el grabado con ácido puede ser realizado en la cara de aire del sustrato de vidrio flotado.

Disponiendo el recubrimiento protector (que incluye la capa que comprende DLC) en la cara de estaño del sustrato de vidrio se obtiene una cantidad estéticamente desagradable de opacidad, especialmente después del tratamiento térmico (p. ej., refuerzo térmico o templado térmico) y la eliminación de la capa o capas desprendibles de sacrificio.

Este aumento de la opacidad puede ser debido a que el estaño, el óxido de estaño y/u otros contaminantes pueden acumularse en la cara de estaño del sustrato mientras está en el baño de estaño durante el proceso de flotación y/o cuando es transportado por los rodillos de transporte (p. ej., a lo largo de la línea). En algunos casos, esta acumulación

de estaño y/u óxido de estaño puede ser similar a una película delgada que comprende estaño y/u óxido de estaño que ha sido colocada sobre un sustrato. De hecho, los depósitos de estaño y/u óxido de estaño pueden producir una capa continua o discontinua que contribuye a la opacidad, especialmente después del tratamiento térmico. Se cree que la acumulación de estaño y/u óxido de estaño es al menos parcialmente responsable de la opacidad, al igual que la presencia de contaminantes del baño y/o los rodillos, con los rodillos y los contaminantes causando potencialmente otros defectos en la superficie que dan lugar a la opacidad posterior al tratamiento térmico.

Se apreciará que sería deseable reducir la opacidad después del tratamiento térmico en algunas situaciones.

La presencia y/o gravedad de la opacidad posterior al tratamiento térmico puede(n) reducirse “reacondicionando” la cara de estaño del sustrato antes de la deposición de las capas en la pila de capas protectoras (incluido, por ejemplo, el uno o más dieléctricos 6 opcionales, la capa 11 que incluye DLC, y la película 17 protectora). Por ejemplo, los inventores han descubierto que la presencia y/o gravedad de la opacidad después del tratamiento térmico puede reducirse mediante grabado químico y/o molienda de la cara de estaño del sustrato con un haz de iones. Se cree que el grabado mediante haz de iones y/o la molienda pueden ayudar a eliminar al menos parte de una acumulación de estaño, óxido de estaño y/u otros contaminantes en esa superficie, eliminando por lo tanto una posible causa de la opacidad. El grabado mediante haz de iones puede realizarse utilizando iones adecuados cualesquiera. Por ejemplo, se ha descubierto que un grabado con Ar o N₂ adecuadamente “puro” de la cara de estaño de un sustrato reduce la formación de opacidad posterior al tratamiento térmico cuando se aplica un recubrimiento protector a la cara de aire del sustrato. Es difícil medir con precisión la opacidad del recubrimiento en un producto final porque el atacante ácido actúa como un “camuflaje”. Sin embargo, se puede utilizar un fluido de referencia para “aplanar” la superficie grabada con ácido. Cuando esto se llevó a cabo, la opacidad del vidrio no tratado con haz de iones fue superior a 1 %, mientras que la opacidad del vidrio tratado con haz de iones fue inferior a 0,5 %.

Según se ha mencionado antes, en determinadas realizaciones ilustrativas, la cara de estaño del sustrato 1 de vidrio puede ser molida con haz de iones antes de disponer sobre el mismo las capas 6, 11 y 17a y 17b. La molienda con haz de iones del sustrato de vidrio puede eliminar o reducir la acumulación de estaño, óxido de estaño y/u otros contaminantes en la superficie del vidrio, dando lugar de este modo a un producto final con una cantidad reducida de opacidad después del tratamiento térmico. Por ejemplo, se puede usar cualquiera de las técnicas ilustrativas de molienda con haz de iones descritas en la patente US-6.368.664 para moler mediante haz de iones el sustrato 1 de vidrio de este modo. Por supuesto, también son posibles otras técnicas. Por ejemplo, se describen haces de iones, tratamientos con haz de iones, fuentes de iones y similares, por ejemplo, en las patentes US-6.808.606; US-7.030.390; US-7.483.559; US-7.198.699; US-7.229.533; US-7.311.975; US-7.405.411; US-7.488.951; y US-7.563.347, y también en los documentos de n.º de publicación US 2005/0082493; 2008/0017112; 2008/0199702. El grabado mediante haz de iones o la molienda utilizando estas u otras técnicas puede ayudar de forma ventajosa a reducir la opacidad después del tratamiento térmico.

La Fig. 10 es una vista esquemática de un haz de iones utilizado para “reacondicionar” un sustrato que tiene un aspecto liso y sedoso. La fuente 102 de haz de iones proporciona iones 104 que entran en contacto con la superficie lateral 1b de estaño del sustrato 1. La fuerza con la que los iones entran en contacto con la superficie lateral 1b de estaño provoca que al menos una parte del sustrato 1 y/o contaminantes sobre el mismo sean molidos o grabados. Esto deja el sustrato 1 con la superficie molida mediante iones 1c como una primera superficie principal en la cara de estaño. La superficie 1b grabada con ácido opuesta a la superficie 1c molida o grabada mediante haz de iones permanece intacta.

En determinadas realizaciones ilustrativas, puede utilizarse grabado o molienda mediante haz de iones para retirar al menos aproximadamente 2 Å de vidrio del sustrato, más preferiblemente al menos aproximadamente 5 Å y, posiblemente, al menos aproximadamente 10 Å. Después de eso, se puede(n) disponer encima una o más capas de película delgada en el recubrimiento protector. Por ejemplo, el uno o más dieléctricos 6 opcionales y/o la capa 11 que incluye DLC puede depositarse usando pulverización catódica (p. ej., utilizando dianas planas y/o de magnetrón) o mediante deposición asistida por haz de iones (IBAD) en diferentes realizaciones. Las configuraciones de pila pueden producirse mediante deposición en línea en una pasada en el sistema adecuadamente configurado, o de cualquier otra forma adecuada en realizaciones ilustrativas diferentes.

En algunos casos, las características relacionadas con Satin Deco pueden proporcionarse en la cara de aire de un sustrato de vidrio. Por lo tanto, en determinados ejemplos, se aplicará cualquier recubrimiento adicional en la cara de estaño como se ha descrito anteriormente. En algunos casos, por lo tanto, el recubrimiento que incluye DLC se puede aplicar sobre la cara de estaño de un sustrato de vidrio. En otras realizaciones ilustrativas, sin embargo, el recubrimiento que incluye DLC descrito en la presente descripción se puede aplicar sobre la cara de aire de un sustrato de vidrio.

En cualquiera de las realizaciones anteriormente descritas (p. ej., véanse las Figs. 1-9 anteriormente citadas), también es posible proporcionar una capa resistente al rayado opcional (p. ej., de SiC o DLC o que los incluye) sobre la capa 17b.

En determinadas otras realizaciones ilustrativas, puede ser ventajoso proporcionar recubrimientos como los descritos en la presente descripción sobre una superficie principal de un sustrato de vidrio, mientras se trata otra superficie principal de un modo diferente.

La Fig. 11 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto que tiene un aspecto liso y sedoso, y poca opacidad posterior al tratamiento térmico. En la Fig. 11 se muestra un sustrato 1 de vidrio, según un ejemplo comparativo, que no forma parte de la invención. El sustrato 1 de vidrio incluye una superficie 1a lateral de aire grabada con ácido, lo que crea un aspecto de tipo mate liso y sedoso que proporciona privacidad permitiendo al mismo tiempo que la luz pase a través del sustrato. La cara 1c de estaño del sustrato 1 se ha molido o grabado mediante haz de iones. La superficie 1c molida o grabada mediante haz de iones, antes del tratamiento térmico, soporta una o más capas 6 dieléctricas o de barrera opcionales, p. ej., de, o que incluyen, óxido de titanio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio, circonio, óxido de estaño, óxido de titanio, o múltiples capas para fines ópticos (p. ej., pilas de capas de índice alto/bajo, pilas de capas de índice alto/bajo/medio, etc.). La una o más capas dieléctricas o de barrera opcionales. Se proporciona una capa que comprende DLC 11 sobre la una o más capas 6 dieléctricas o de barrera opcionales, y se proporciona una capa desprendible 17a que incluye cinc sobre la capa 11 que comprende DLC. La capa desprendible 17a que incluye cinc puede ser de, o incluir, óxido de cinc, oxinitruro de cinc, o nitruro de cinc en diferentes realizaciones de esta invención. Se puede proporcionar una capa 17b que comprende nitruro de aluminio sobre la capa desprendible 17a que incluye cinc. Opcionalmente, en determinadas realizaciones ilustrativas, se puede disponer una película protectora temporal (TPF) 17c como capa más externa. Para proteger mejor las láminas de vidrio recubiertas en diversas etapas de procesamiento, se han desarrollado recubrimientos protectores temporales. Véanse, por ejemplo, los documentos de n.º de publicación 2010/0178850; 2010/0024953; 2009/0068350; 2009/0044897; 2008/0302462; y 2005/0210921. Los recubrimientos protectores temporales se pueden aplicar en formas sólidas o líquidas y están diseñados de modo que pueden retirarse fácilmente, de forma típica mediante desprendimiento.

La TPF 17c se puede retirar mediante desprendimiento o mediante medios abrasivos antes del tratamiento térmico en determinadas realizaciones ilustrativas. Sin embargo, en otras realizaciones ilustrativas, la TPF 17c se puede retirar gracias a las altas temperaturas asociadas con el tratamiento térmico. En cualquier caso, la capa desprendible 17a que incluye cinc y la capa 17b que comprende nitruro de aluminio pueden también retirarse después del tratamiento térmico. Se puede usar una capa que incluye circonio como la una o más capas 6 dieléctricas o de barrera opcionales en determinadas realizaciones ilustrativas, y dicha capa se puede cambiar después del tratamiento térmico. Por ejemplo, una capa que incluye ZrN puede convertirse en una capa que incluye ZrOx después del tratamiento térmico. En determinadas realizaciones ilustrativas, la capa puede consistir esencialmente en ZrN antes del tratamiento térmico y puede consistir esencialmente en ZrO después del tratamiento térmico. Se apreciará que la conversión de ZrN a ZrOx puede ser completa o parcial. En determinadas realizaciones ilustrativas, la capa puede incluir más N que O antes del tratamiento térmico y puede incluir más O que N después del tratamiento térmico. Después del tratamiento térmico, el artículo recubierto presenta buenas propiedades de opacidad. La buena opacidad que puede observarse en el artículo recubierto como se muestra y describe en la presente descripción, p. ej., en conexión con la realización ilustrativa de la Fig. 11, proporciona valores de opacidad superiores en comparación con un artículo que carece de la superficie 1c molida o tratada con haz de iones de la cara de estaño del sustrato.

Se observa que la superficie texturizada 1a del sustrato 1 puede tener una superficie prismática, una superficie con un acabado mate, o similares, en diferentes realizaciones ilustrativas de esta invención. La superficie texturizada 1a del sustrato 1 puede tener picos y valles definidos en ella, con partes inclinadas interconectando los picos y los valles. Esta superficie del sustrato 1 puede ser grabada químicamente (p. ej., mediante grabado con HF utilizando grabado de HF o similares) y/o estampado con rodillos o similares durante la fabricación del vidrio para formar una superficie con textura (y/o estampada) 1a. En algunos casos, el grabado químico puede llevarse a cabo utilizando un solo grabado químico o múltiples agentes, p. ej., incluyendo un ácido débil. Por ejemplo, se pueden utilizar HCl, H₂SO₄, ácido fórmico (HCOOH), ácido acético (CH₃COOH), ácido tricloroacético (CCl₃COOH), ácido fluorhídrico (HF), ácido cianhídrico (HCN), sulfuro de hidrógeno (H₂S), y similares.

La Fig. 12 es una vista en sección transversal esquemática de otro artículo recubierto que tiene un aspecto liso y sedoso, y poca opacidad posterior al tratamiento térmico. La Fig. 12 es similar a la Fig. 11 en que la cara de aire 1a del sustrato 1 ha sido grabada con un atacante químico ácido fuerte para producir los picos y valles pronunciados mostrados esquemáticamente en la misma. La cara de estaño "reacondicionada" con haz de iones del sustrato 1 también soporta una capa que comprende nitruro de circonio 6 y una capa 11 que incluye DLC situada sobre la misma. Sin embargo, en lugar de proporcionar una película 17 protectora de sacrificio aparte (p. ej., como en la realización ilustrativa de la Fig. 11), se utiliza la propia capa 11 que incluye DLC directamente como capa protectora o de sacrificio. Por lo tanto, tal como se muestra en la Fig. 12, se retira la capa 11 que incluye DLC como resultado del tratamiento térmico y la capa que comprende ZrN 6 se convierte en una capa que comprende ZrOx 6 como resultado del tratamiento térmico.

Se observa que puede proporcionarse un material de TPF similar al descrito anteriormente en relación con la Fig. 11 en relación con la realización de la Fig. 12. Como se ha indicado anteriormente, el material de TPF se puede retirar (p. ej., mediante desprendimiento, exposición a un líquido de eliminación, y/o medios abrasivos) antes del tratamiento térmico, o el material de TPF se puede retirar como resultado del tratamiento térmico.

La Fig. 13 compara artículos recubiertos que han sido grabados con haz de iones (izquierda) con artículos recubiertos que no han sido grabados con haz de iones (derecha). Tanto las imágenes izquierda y derecha comparten la pila de capas ilustrada en la Fig. 12. Sin embargo, el ejemplo del lado izquierdo presenta una superficie principal 1c de la cara de estaño texturizada y el ejemplo del lado derecho no. Como puede verse en la

Fig. 13, el sustrato molido con haz de iones de la izquierda tenía menor opacidad después del templado que el sustrato no molido de la derecha. Por lo tanto, está claro que la molienda o el grabado con haz de iones de la cara de estaño del sustrato da lugar a una diferencia estructural en el vidrio del artículo recubierto que puede observarse como una ausencia de opacidad posterior al tratamiento térmico en comparación con una situación en la que no se lleva a cabo molienda o grabado con haz de iones en la cara de estaño del sustrato.

Como se ha explicado anteriormente, moliendo primero con haz de iones la cara de estaño del sustrato antes de disponer un recubrimiento protector sobre la misma, se puede reducir la opacidad del producto final (p. ej., tras el procesamiento y/o los tratamientos térmicos). Esto es ventajoso puesto que la opacidad se puede mantener reducida proporcionándose todavía un artículo resistente al rayado que también tiene un aspecto de tipo mate liso y sedoso, proporcionando privacidad con transmisión de luz.

En determinadas realizaciones ilustrativas, es posible grabar con ácido una o ambas caras con un atacante débil o fuerte. Como también se ha indicado anteriormente, es posible disponer recubrimientos protectores de o que comprenden DLC en una o ambas superficies de un sustrato de vidrio. Es decir, se ha descubierto de manera sorprendente e inesperada que disponiendo una capa que comprende DLC en un sustrato de vidrio grabado con ácido sobre la cara grabada con ácido se mejora en gran medida la resistencia al rayado. Parte del motivo es que de manera sorprendente e inesperada la disposición de una capa que comprende DLC sobre una cara grabada con un atacante fuerte de un sustrato no obtiene una mejora significativa. Se cree que tanto la topología de la superficie del sustrato subyacente como el recubrimiento duro dispuesto sobre la misma influyen en la resistencia al rayado. Los picos más suaves del vidrio grabado con un atacante débil pueden por lo tanto ayudar a mejorar la cobertura del recubrimiento así como la resistencia total al rayado.

En determinadas realizaciones ilustrativas, puede disponerse una capa barrera o de difusión opcional sobre la superficie grabada. Como se ha sugerido anteriormente, dicha capa barrera o de difusión opcional puede ayudar a reducir la probabilidad de la migración de sodio del sustrato de vidrio a la capa que comprende DLC. La capa barrera o de difusión opcional también puede ayudar a adherir la capa que comprende DLC al sustrato y/o proporcionar características de ajuste de índice.

La Fig. 14 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto que tiene un aspecto liso y sedoso y una resistencia al rayado mejorada. Como se muestra en la Fig. 14, un sustrato 1 de vidrio tiene una superficie 1d grabada con un atacante débil. Esta superficie 1d grabada con un atacante débil puede ser la cara de aire del sustrato 1 en determinadas realizaciones ilustrativas, aunque la cara de estaño puede ser grabada de forma adicional o alternativa en realizaciones ilustrativas diferentes. La superficie 1d grabada con un atacante débil soporta uno o más dieléctricos 6 opcionales, así como la capa protectora 11 que comprende DLC. Cuando el artículo recubierto de la Fig. 14 se debe utilizar en su estado recocido, no son necesarias capas de recubrimiento protectoras. Sin embargo, en determinadas realizaciones ilustrativas, puede aplicarse un TPF sobre la capa 11 que comprende DLC en otras realizaciones ilustrativas.

La Fig. 15 es similar a la Fig. 14, salvo que la Fig. 15 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo recubierto que puede tratarse térmicamente que tiene un aspecto liso y sedoso y una resistencia al rayado mejorada según determinadas realizaciones ilustrativas esta invención. La película 17 de recubrimiento protector retirable puede incluir, por ejemplo, la(s) capa(s) desprendible(s) 17a y la(s) capa(s) barrera 17b de oxígeno como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, en determinadas realizaciones ilustrativas, la capa desprendible 17a puede incluir una capa que incluye cinc (p. ej., óxido de cinc, nitruro de cinc, u oxinitruro de cinc), y la capa barrera 17b de oxígeno puede incluir aluminio (p. ej., óxido de aluminio, nitruro de aluminio u oxinitruro de aluminio).

En determinadas realizaciones ilustrativas, la capa 6 dieléctrica opcional se puede utilizar como barrera (p. ej., para fines de bloqueo de migración), mejorándose también las características ópticas y/o de adhesión del artículo recubierto. Puede utilizarse una capa que incluye silicio u otro material de alto índice que sea de color neutro (o transmita neutralidad de color a los artículos recocidos o tratados térmicamente). Se puede utilizar nitruro de silicio, óxido de silicio, oxinitruro de silicio, óxido de hafnio y/u otros materiales para la capa 6 dieléctrica opcional.

En la realización de la Fig. 15, como en las realizaciones descritas anteriormente, la capa 6 dieléctrica opcional puede ser, por ejemplo, de 1-500 nm de espesor, más preferiblemente de 5-300 nm de espesor y, aún más preferiblemente, de 15-150 nm de espesor. En la realización de la Fig. 15, como en las realizaciones descritas anteriormente, la capa 11 que incluye DLC puede ser, por ejemplo, de 1-25 nm de espesor, más preferiblemente de 3-10 nm de espesor y, a veces, de 5 nm de espesor. En la realización de la Fig. 15, como en las realizaciones descritas anteriormente, la capa desprendible 17a puede ser, por ejemplo, de 75-500 nm de espesor, más preferiblemente de 100-300 nm de espesor y, a veces, de 150 nm de espesor. En la realización de la Fig. 15, como en las realizaciones descritas anteriormente, la capa barrera 17b de oxígeno puede ser, por ejemplo, de 20-100 nm de espesor, más preferiblemente de 35-75 nm de espesor y, a veces, de 50 nm de espesor.

De un modo similar al anterior, se puede aplicar un material de tipo TPF y retirarlo antes de o como resultado del tratamiento térmico. De un modo también similar al anterior, la película 17 protectora se puede eliminar mediante el tratamiento térmico, p. ej., de modo que al menos una parte de la capa 11 que incluye DLC queda expuesta a una capa más externa del artículo recubierto después del tratamiento térmico.

5 Se observa que las etapas descritas en la presente descripción pueden realizarse en una o más partes diferentes. Por ejemplo, la parte que proporciona un sustrato de vidrio con un acabado mate puede ser o no la misma parte que la parte que proporciona el recubrimiento protector que incluye DLC y/o la capa que lleva a cabo el tratamiento térmico. En determinadas realizaciones ilustrativas, una parte puede realizar un atacante ácido de un sustrato, una segunda parte puede proporcionar el recubrimiento protector que incluye DLC y una tercera parte puede realizar el tratamiento térmico de esta parte intermedia. En la presente descripción también se contemplan otras combinaciones de actores.

10 Aunque la invención se ha descrito en relación con lo que actualmente se consideran como las realizaciones más prácticas y preferidas, debe entenderse que la invención no está limitada a las realizaciones descritas, sino que por el contrario se pretende cubrir varias modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas en el ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un artículo recubierto, comprendiendo el método:
 - 5 proporcionar un sustrato de vidrio que incluye superficies principales primera y segunda, siendo la primera superficie principal grabada con un atacante ácido débil, y siendo la segunda superficie principal opuesta a la primera superficie principal;
 - 10 disponer una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC) sobre la primera superficie principal y
 - 15 disponer una película protectora sobre el sustrato de vidrio sobre al menos la capa que comprende DLC, incluyendo la película protectora al menos capas desprendible y de barrera de oxígeno, siendo las capas desprendible y de barrera de oxígeno de diferentes materiales y/o de diferentes estequiometrías una en comparación con la otra, en donde el sustrato de vidrio con la capa que comprende DLC y la capa protectora sobre la misma se puede tratar térmicamente a una temperatura suficiente para el templado térmico, el refuerzo térmico y/o la curvatura térmica para provocar la retirada de la capa protectora sin ocasionar un quemado significativo de la capa que comprende DLC.
2. El método de la reivindicación 1, que comprende, además, disponer una capa dieléctrica o de barrera sobre la primera superficie principal del sustrato de vidrio, estando situada la capa dieléctrica o de barrera entre el sustrato de vidrio y la capa que comprende DLC, en donde la capa dieléctrica o de barrera preferiblemente comprende silicio y, más preferiblemente, nitruro de silicio.
3. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa desprendible comprende óxido de cinc y/o la capa barrera de oxígeno comprende nitruro de aluminio.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además, aplicar una hoja protectora temporal en forma líquida o sólida sobre la película protectora, en donde el método preferiblemente comprende además retirar la hoja protectora temporal antes de dicho tratamiento térmico.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además, tratar térmicamente el sustrato de vidrio con la capa que comprende DLC y la película protectora sobre el mismo.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos parte de la capa que comprende DLC queda expuesta de modo que es una capa más externa del artículo recubierto como resultado de dicho tratamiento térmico.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa barrera de oxígeno comprende nitruro de aluminio y la capa desprendible comprende oxinitruro de cinc.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde antes del tratamiento térmico la capa dieléctrica o de barrera es de 15-150 nm de espesor, la capa que incluye DLC es de 3-10 nm de espesor, la capa desprendible es de 100-300 nm de espesor, y la capa barrera de oxígeno es de 35-75 nm de espesor.
9. Un método de la reivindicación 1, que comprende, además tratamiento térmico del sustrato de vidrio con la capa que comprende DLC y la película protectora sobre la misma, para retirar las capas desprendibles y de barrera de oxígeno y hacer que al menos una parte de la capa que comprende DLC quede expuesta como capa más externa del artículo recubierto tratado térmicamente.
10. El método de la reivindicación 9, en donde se dispone una capa dieléctrica o de barrera sobre la primera superficie principal del sustrato de vidrio entre el sustrato de vidrio y la capa que comprende DLC.
11. El método de la reivindicación 10, en donde la capa dieléctrica o de barrera comprende un óxido y/o nitruro de silicio.
12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 9-11, en donde la capa desprendible comprende óxido de cinc y/u oxinitruro de cinc, y en donde la capa barrera de oxígeno comprende nitruro de aluminio.
13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 9-12, en donde la capa desprendible consiste esencialmente en óxido de cinc y/u oxinitruro de cinc, y la capa barrera de oxígeno consiste esencialmente en nitruro de aluminio.

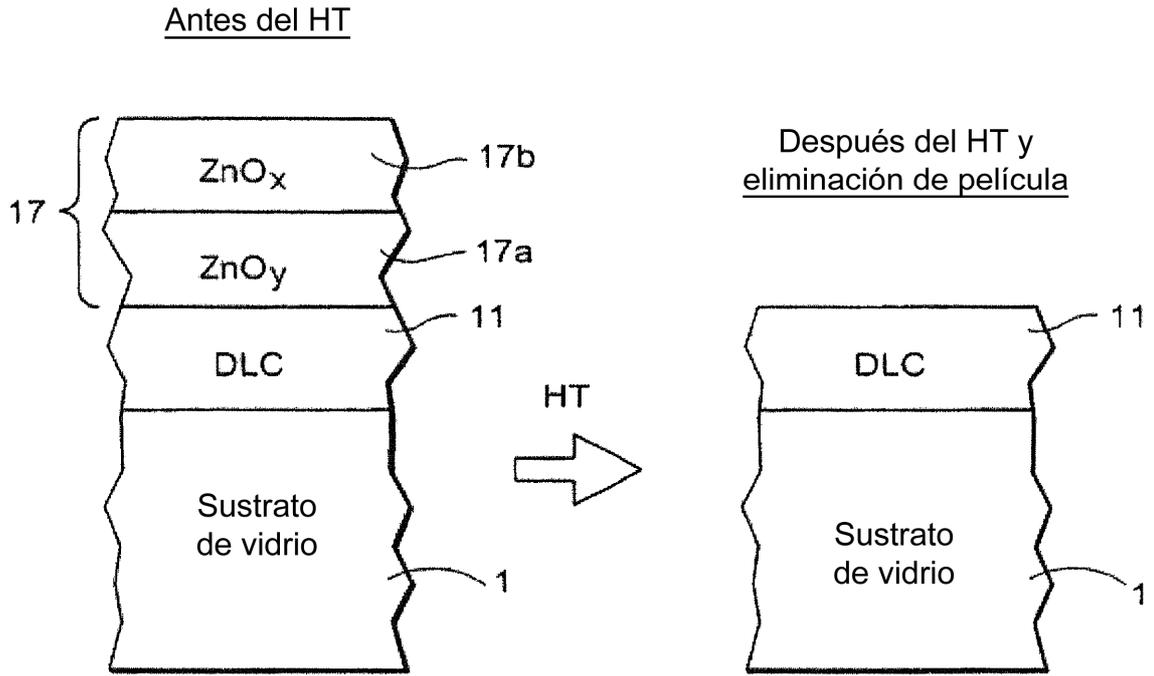


Fig. 1

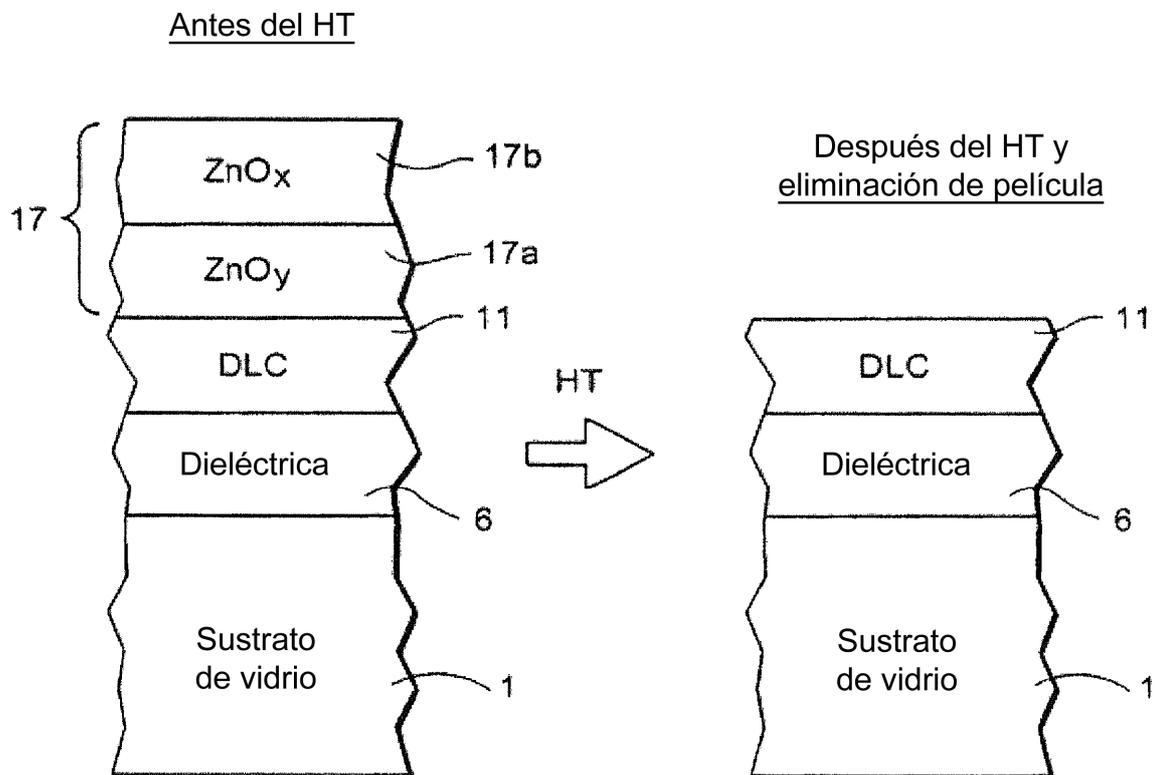


Fig. 2

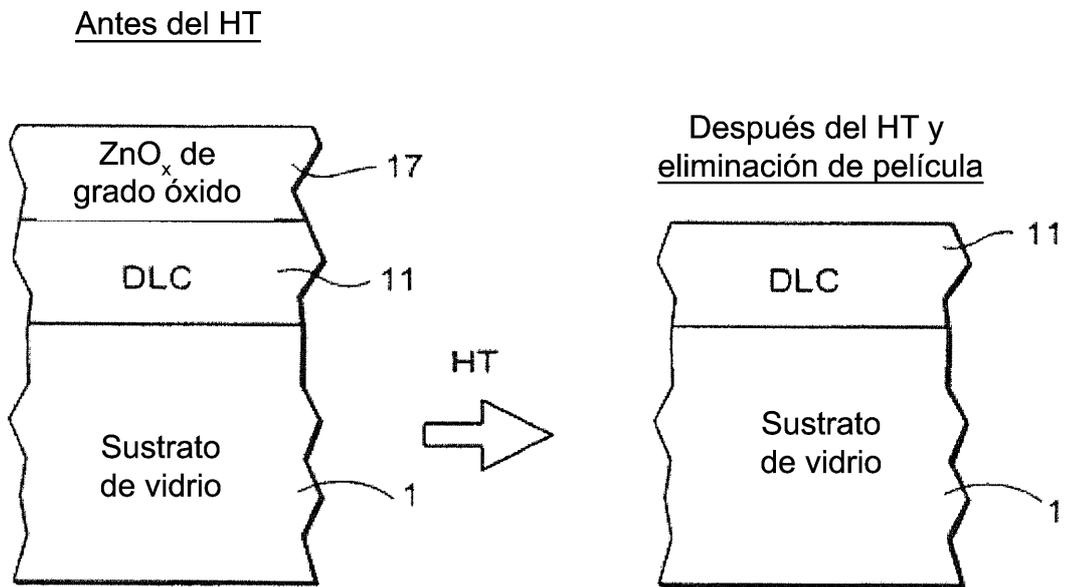


Fig. 3

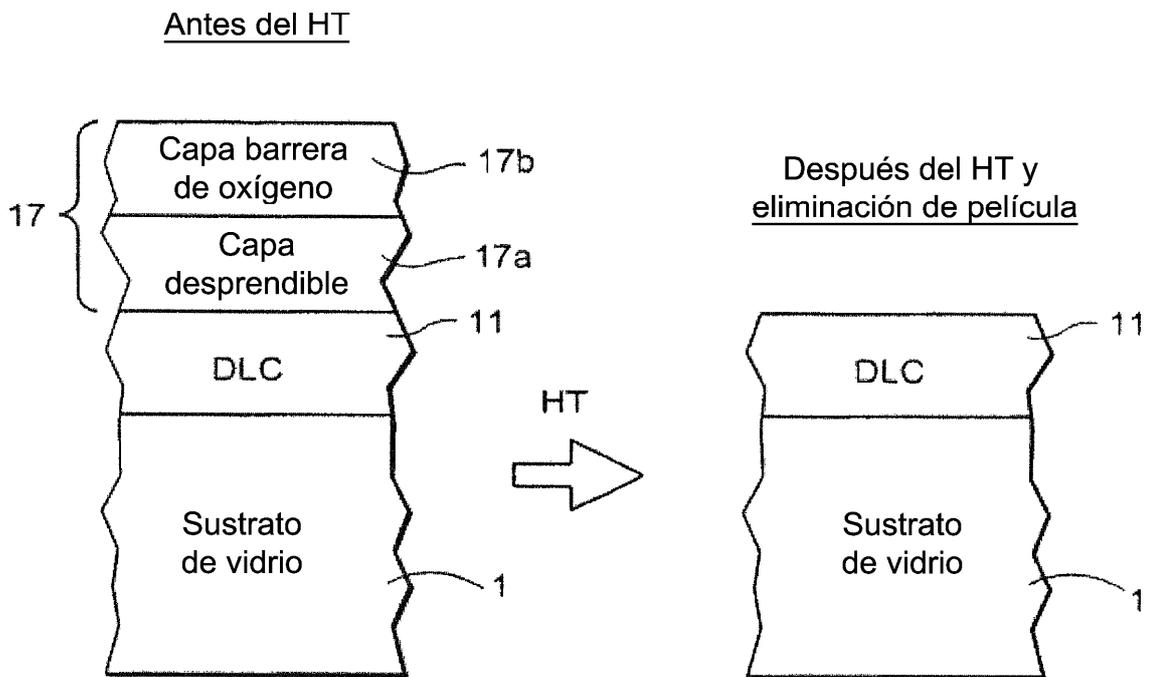


Fig. 4

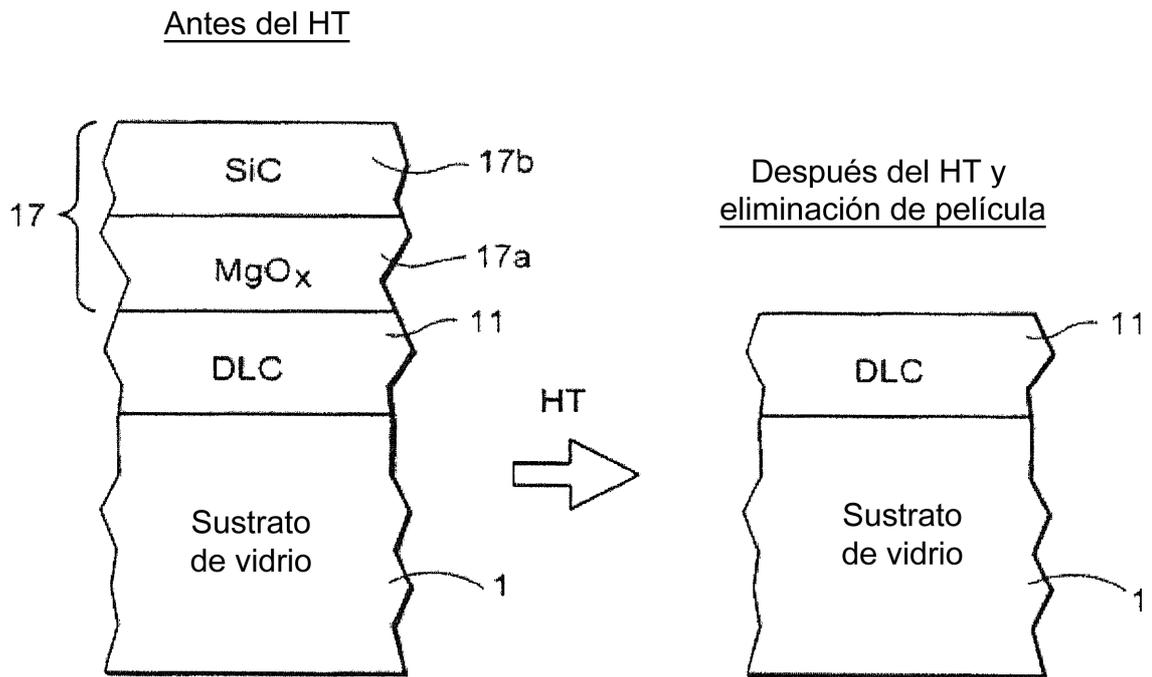


Fig. 5

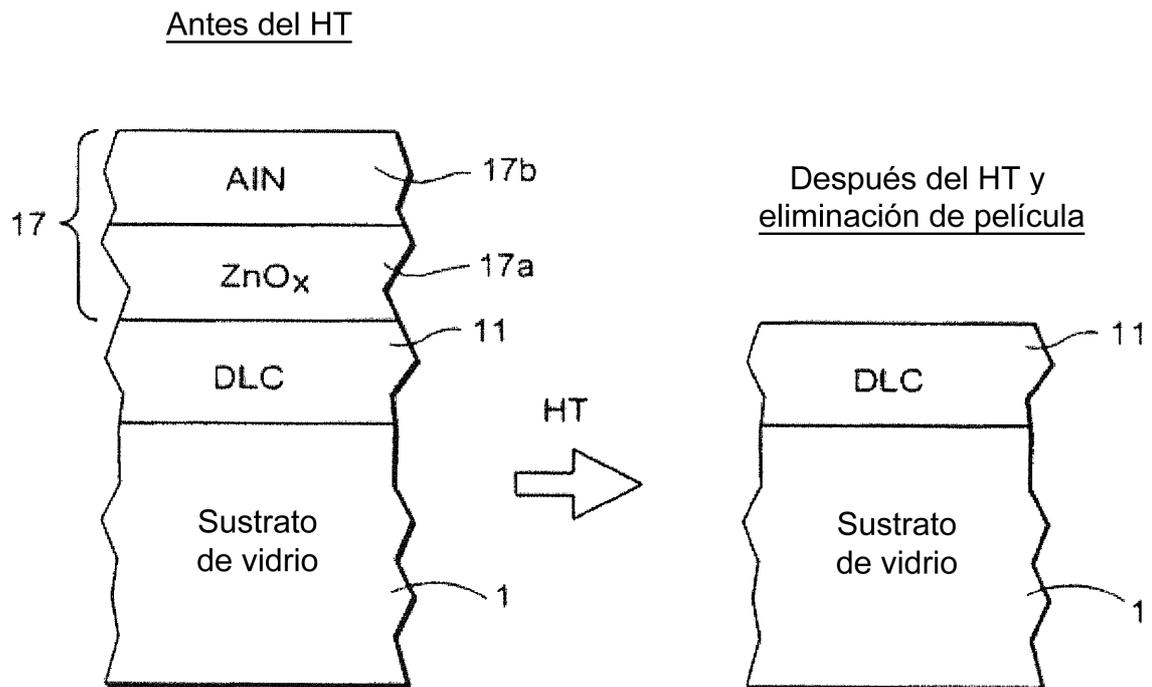


Fig. 6

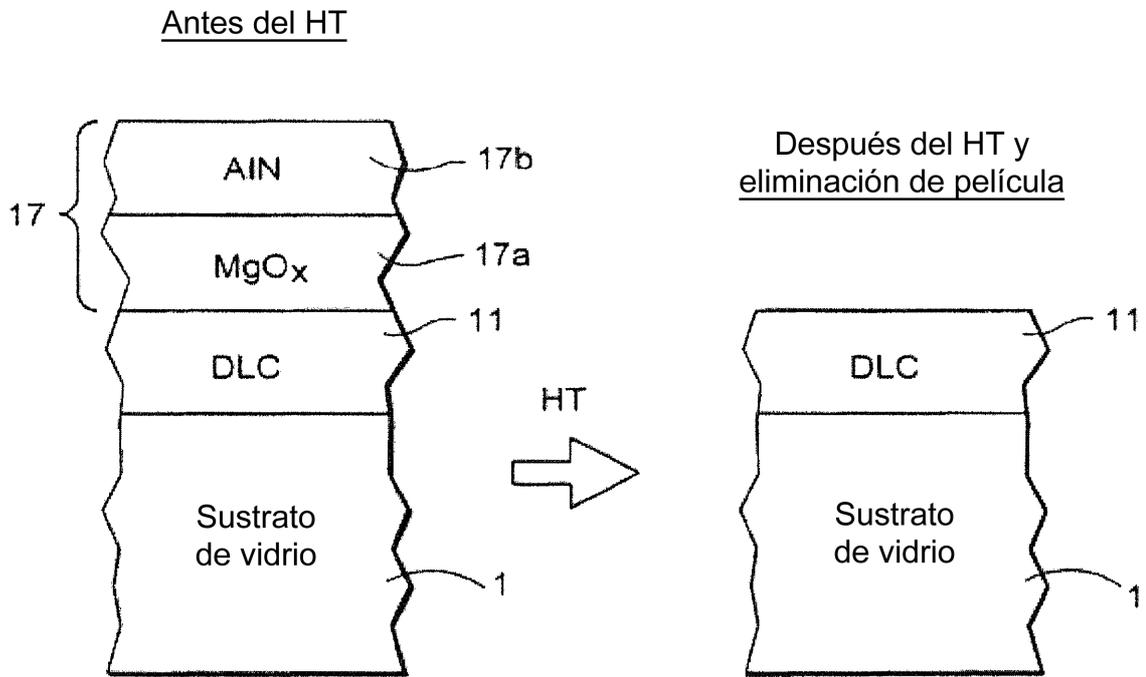


Fig. 7

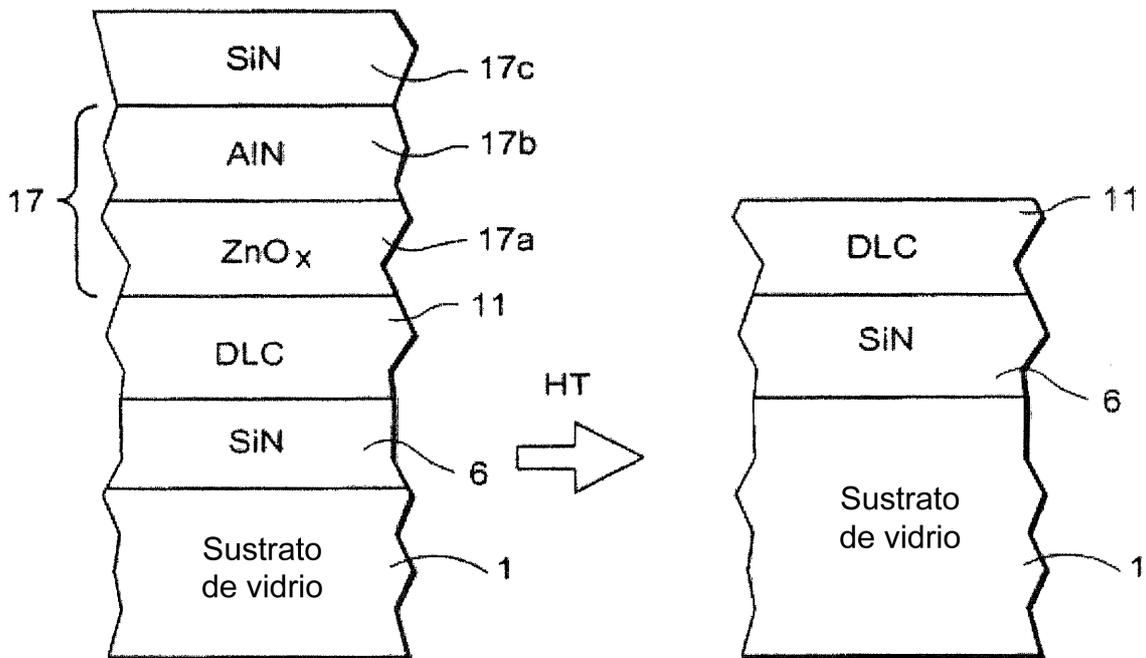


Fig. 8

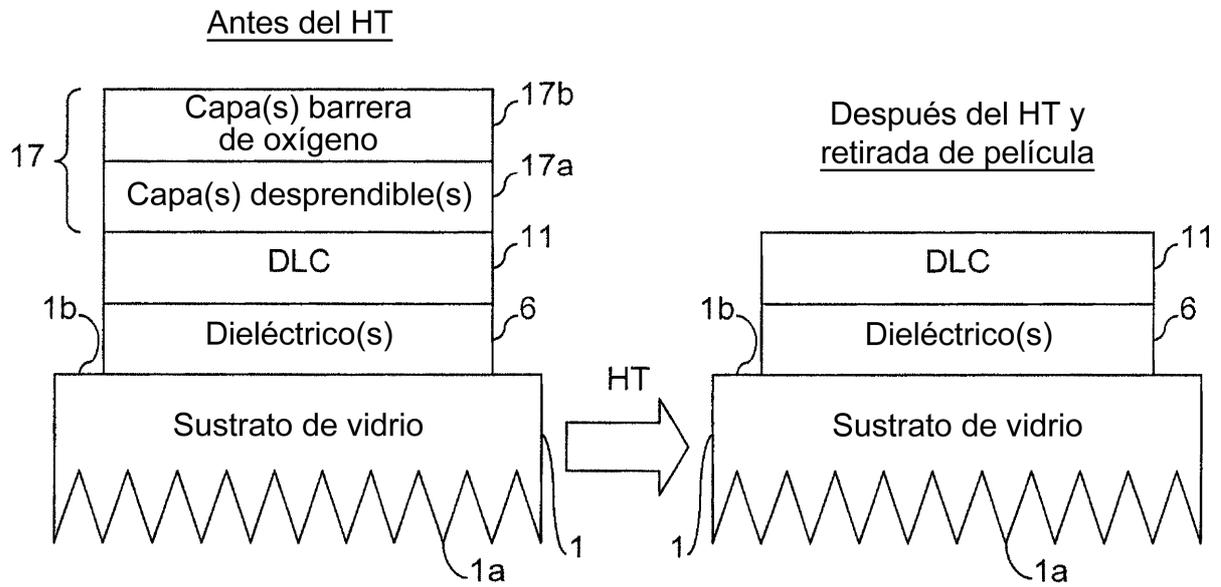


Fig. 9

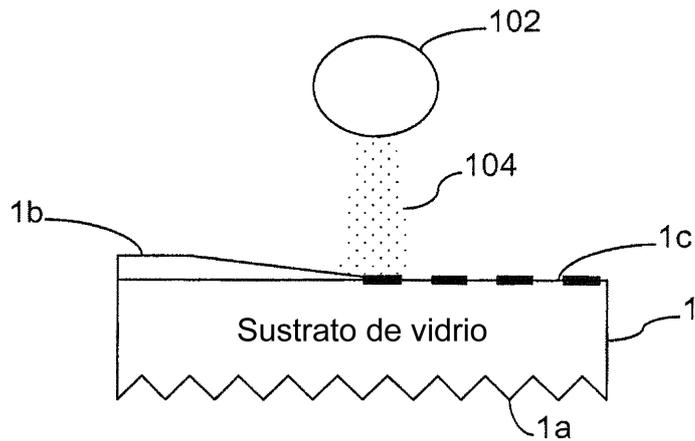


Fig. 10

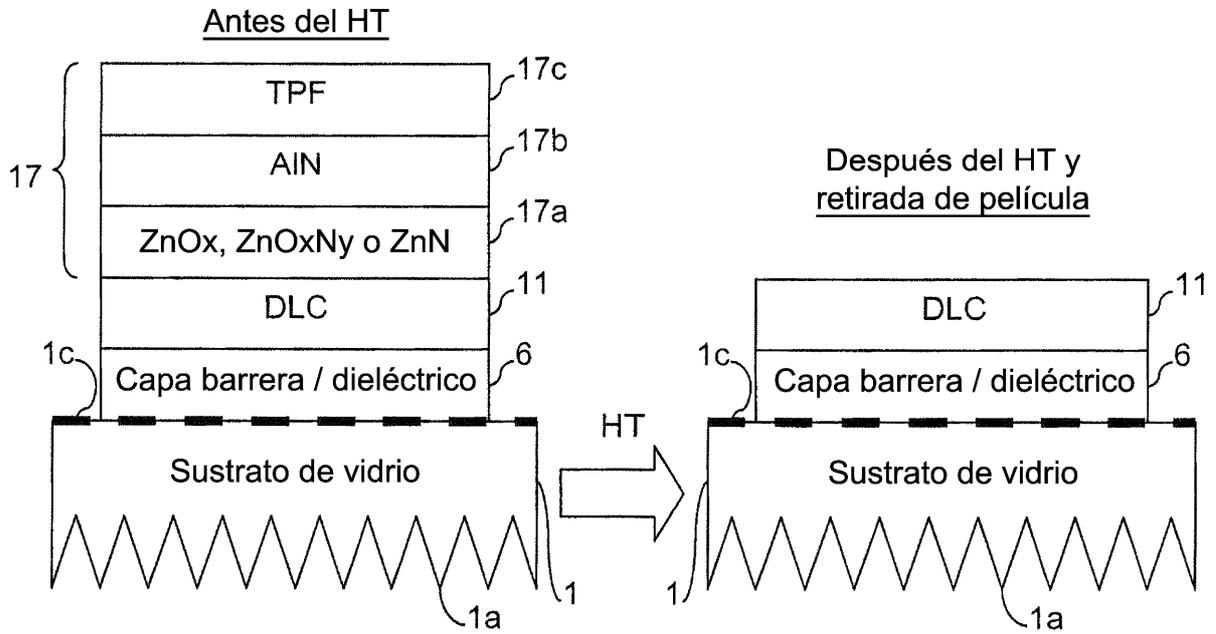


Fig. 11

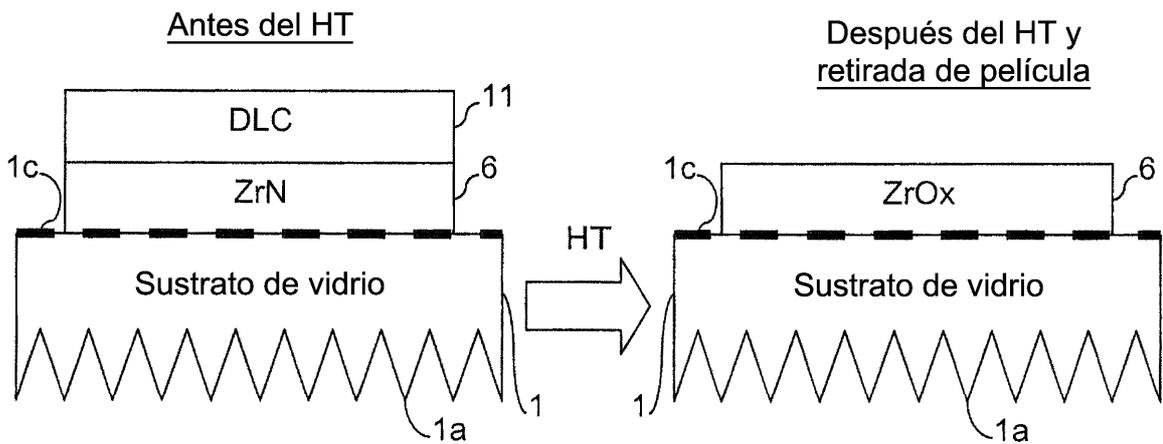


Fig. 12

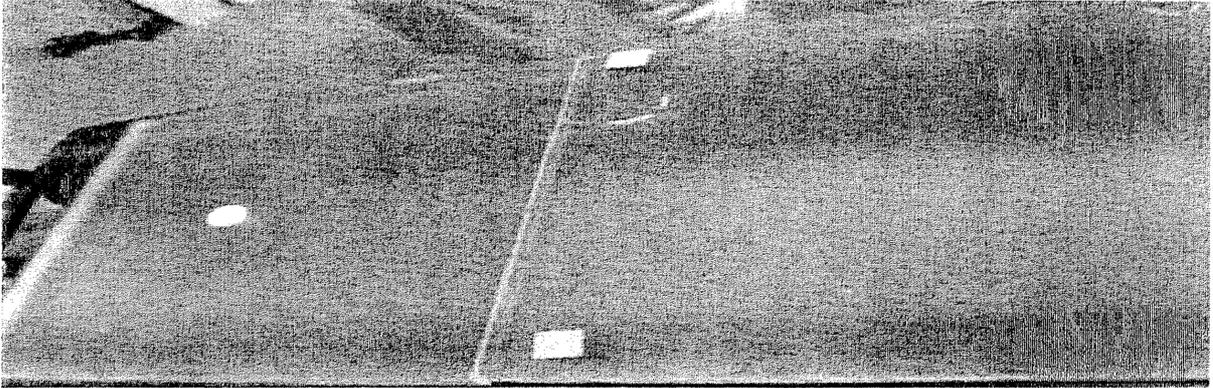


Fig. 13

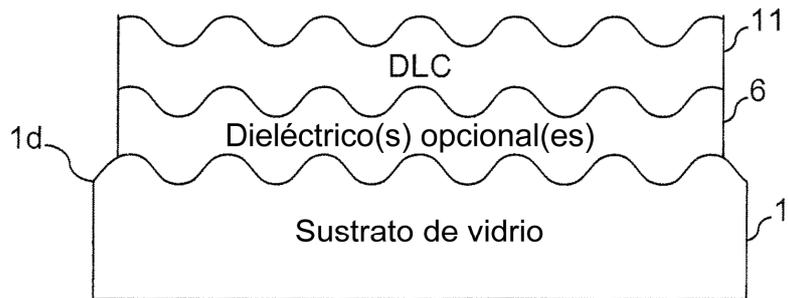


Fig. 14

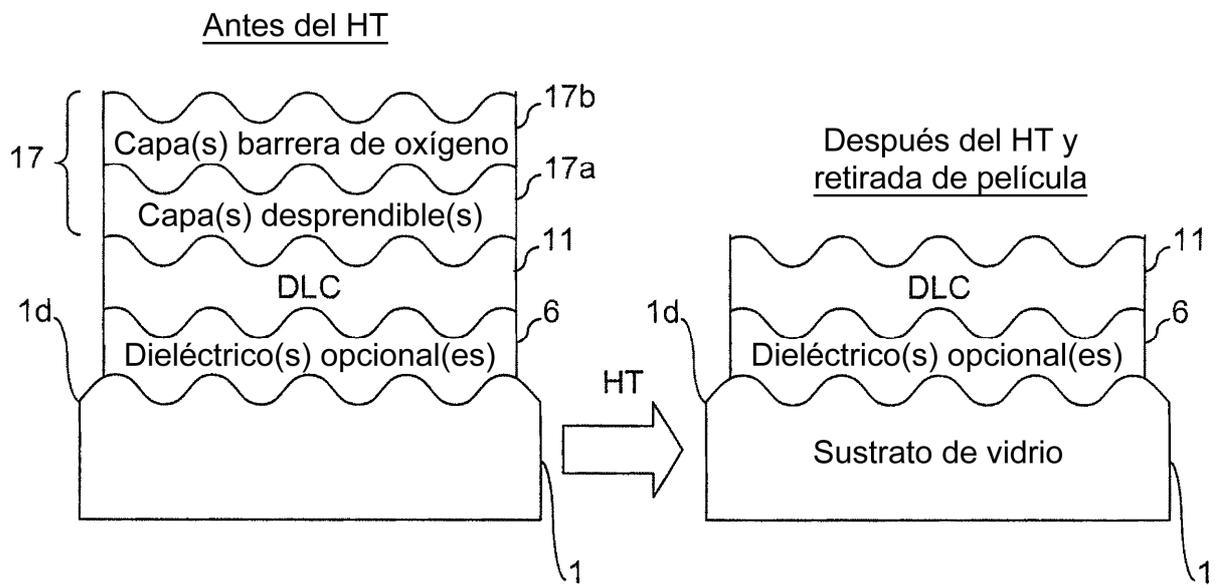


Fig. 15