

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 881 215**

(51) Int. Cl.:

**C03C 17/36** (2006.01)  
**C09D 1/00** (2006.01)  
**C09D 5/00** (2006.01)  
**E06B 9/24** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.02.2012 PCT/GB2012/050354**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **23.08.2012 WO12110823**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2012 E 12705157 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.05.2021 EP 2675762**

---

(54) Título: **Panel de vidrio recubierto termotratable**

(30) Prioridad:

**17.02.2011 GB 201102724**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.11.2021**

(73) Titular/es:

**PILKINGTON GROUP LIMITED (100.0%)**  
European Technical Centre, Hall Lane  
Lathom, Nr. Ormskirk, Lancashire L40 5UF, GB

(72) Inventor/es:

**MCSPORRAN, NEIL;**  
**HUGHES, MONICA JOSCELYN y**  
**CLARKE, GREGORY**

(74) Agente/Representante:

**SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio**

ES 2 881 215 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

Panel de vidrio recubierto termotratable

- 5 La invención se refiere a paneles de vidrio recubiertos termotratables con un recubrimiento de baja emisividad y/o de control solar. La invención se refiere también a métodos de fabricación de dichos paneles.

10 Los paneles de vidrio tratados térmicamente que se endurecen para impartir propiedades de seguridad y/o se doblan se requieren para un gran número de áreas de aplicación, por ejemplo, para vidriados arquitectónicos o de vehículos de motor. Se sabe que para endurecer y/o doblar térmicamente paneles de vidrio es necesario procesar los paneles de vidrio mediante un tratamiento térmico a temperaturas cercanas o superiores al punto de ablandamiento del vidrio usado, y después endurecerlos mediante enfriamiento rápido o doblarlos con la ayuda de medios de doblado. El intervalo de temperatura relevante para el vidrio de flotación estándar del tipo sílice cal sosa es típicamente alrededor de 580 - 690 °C, los paneles de vidrio se mantienen en este intervalo de temperatura durante varios minutos antes de iniciar el proceso de endurecimiento y/o doblado real.

15 "Tratamiento térmico", "tratado térmicamente" y "termotratable" en la siguiente descripción y en las reivindicaciones se refiere a procesos térmicos de doblado y/o endurecimiento tales como los mencionados anteriormente y a otros procesos térmicos durante los cuales un panel de vidrio recubierto alcanza temperaturas en el intervalo de 20 aproximadamente 580 - 690 °C durante un período de varios minutos, por ejemplo, hasta aproximadamente 10 minutos. Un panel de vidrio recubierto puede considerarse termotratable si sobrevive a un tratamiento térmico sin daños significativos, los daños típicos causados por los tratamientos térmicos son valores altos de turbidez, poros o manchas.

25 El documento US2009/0197077 describe vidrio recubierto sucesivamente con al menos una capa dieléctrica a base de aluminio y/o nitruro de silicio, al menos una capa de alisado de óxido mixto no cristalizado tal como ZnSnO<sub>x</sub>:Sb, una capa humectante, por ejemplo ZnO, una capa funcional a base de plata, una capa de barrera por ejemplo a base de NiCr- o Ti-, una capa de ZnO y una capa de aluminio y/o nitruro de silicio. Se dice que el vidrio recubierto presenta una resistencia a la lámina reducida.

30 30 El documento WO 2010/073042 describe paneles de vidrio recubiertos termotratables químicamente y mecánicamente robustos con recubrimientos de baja emisividad y/o de control solar que comprenden en secuencia desde el panel de vidrio una capa inferior antirreflectante de una capa base de un (oxi)nitruro de silicio con un grosor de al menos 8 nm, una capa intermedia de un óxido de Zn y Sn, y una capa superior de un óxido metálico; una capa funcional a base de plata; una capa de barrera; y una capa superior antirreflectante que comprende una capa de un (oxi)nitruro de aluminio que tiene un grosor de más de 10 nm.

40 40 El documento DE 19922162 A1 describe un sistema de capa transparente, especialmente un recubrimiento de protección solar y de aislamiento térmico para vidriado, que tiene una capa delgada de modificación de metal o compuesto metálico entre dos capas de base en el dieléctrico inferior. Se usan metales u óxidos o nitruros subestequiométricos para la capa de modificación, pero se ha encontrado que los óxidos y nitruros no proporcionan la mejora deseada en las propiedades ópticas.

45 Es bien conocido el uso de NiCrO<sub>x</sub> subestequiométrico como una capa de barrera de sacrificio (por ejemplo, ver los documentos US2009/0197077 y WO 2010/073042), ya que permite una capacidad de tratamiento térmico favorable. Sin embargo, la presencia de una capa de NiCrO<sub>x</sub> complica la fabricación debido a las condiciones críticas que se requieren para depositar una capa de la estequiometría correcta. Además, el uso de NiCrO<sub>x</sub> conduce a cambios significativos de las propiedades ópticas, es decir, transmitancia de luz, color, absorción, reflectancia de la luz de la pila de recubrimiento durante un tratamiento térmico que dificulta la obtención de una sola pila de panel de vidrio recubierto, es decir, un panel de vidrio recubierto que tiene esencialmente las mismas propiedades ópticas con y sin tratamiento térmico. Por lo tanto, sería atractivo proporcionar un panel de vidrio recubierto que pueda exhibir un color de reflexión neutro (incoloro) y una turbidez baja antes y después del endurecimiento. También sería deseable proporcionar un panel de vidrio recubierto que exhiba menos cambio en el porcentaje de transmitancia de luz ( $\Delta T_L$ ) y color de reflexión ( $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ ) tras el endurecimiento. En consecuencia, se busca un panel de vidrio recubierto que proporcione estos beneficios ópticos junto con una buena capacidad de tratamiento térmico, sin la necesidad de una capa de barrera de sacrificio de NiCrO<sub>x</sub> subestequiométrica por encima de la capa funcional a base de plata.

55 55 Por ejemplo, el documento US2006/0008657 se refiere a un artículo recubierto para su uso en, por ejemplo, parabrisas de vehículos o unidades de ventana de vidrio aislante (IG). El artículo recubierto incluye un recubrimiento de control solar tal como un recubrimiento de baja emisividad (baja E). El recubrimiento de baja emisividad puede incluir una capa reflectante de infrarrojos (IR) compuesta de un material tal como plata (Ag) o similar que se trata con haz de iones. El tratamiento con haz de iones se realiza de manera que haga que la capa reflectante de IR realice esfuerzos de compresión, y/o reduzca la resistencia eléctrica, y/o los valores de emisividad del artículo recubierto. Una capa de contacto que comprende un óxido de níquel y/o cromo está presente sobre y en contacto con la capa reflectante de IR.

Igualmente, en el documento US 2009263596 se describe un artículo recubierto que incluye una capa reflectante de infrarrojos (IR) de un material tal como plata o similar. Se proporciona una capa que comprende óxido de zinc debajo de la capa reflectante de IR para mejorar las cualidades de la misma. También está presente una capa que comprende un óxido de Ni y/o Cr ubicada sobre y en contacto directo con la capa reflectante de IR que comprende plata.

En el documento US 6576349 también se describe un artículo recubierto tratado térmicamente tal como un parabrisas de vehículo o una unidad de vidriado aislante que comprende un sistema de recubrimiento con un recubrimiento o sistema de capas de baja emisividad y que es mecánica y/o químicamente duradero antes y después del tratamiento térmico. El sistema de recubrimiento tiene una transmitancia visible de al menos aproximadamente 70 %. Una característica clave del recubrimiento es el hecho de que la capa reflectante de infrarrojos se pone en contacto y se intercala entre una primera y una segunda capa en donde la segunda capa comprende un óxido de NiCr.

Los inventores de la presente invención descubrieron que el parámetro "turbidez" al que se hace referencia normalmente al caracterizar la capacidad de tratamiento térmico de los recubrimientos de control solar y/o de baja emisividad suele ser insuficiente, ya que no refleja completamente todos los tipos de defectos que pueden surgir durante el recubrimiento, tratamiento térmico, procesamiento y/o manipulación de paneles de vidrio recubiertos. Descubrieron que varios vidrios recubiertos de baja emisividad y/o control solar descritos como termotratables no resistieron todos los ensayos que simulaban las influencias ambientales normales durante el almacenamiento, el transporte y el uso de los paneles de vidrio recubiertos antes y después de un tratamiento térmico, y las condiciones mecánicas y químicas que actuaban sobre los paneles de vidrio recubiertos durante las etapas habituales de manipulación y procesamiento. Algunos de los paneles de vidrio recubiertos termotratables conocidos mostraron modificaciones significativas y claramente perceptibles de sus propiedades ópticas y particularmente de su color de reflexión durante un tratamiento térmico.

Un "panel de vidrio recubierto de un solo material" como se hace referencia en la presente solicitud se define como un panel que tras el tratamiento térmico exhibe un  $\Delta T_L \leq 2\%$ , preferentemente  $\Delta T_L \leq 1,5\%$  (donde  $\Delta T_L$  es el cambio en % de transmitancia de luz tras el tratamiento térmico), con un  $Rf \Delta E^* \leq 3$ , preferentemente  $Rf \Delta E^* \leq 2$  (donde el cambio en el color de reflexión del lado de la película tras el tratamiento térmico,  $Rf \Delta E^* = SQR[(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2]$ ,  $L^*_i$ ,  $a^*_i$  y  $b^*_i$  son los valores de color de reflexión del lado de la película antes y después del tratamiento térmico). El cambio de color,  $\Delta E^*$ , está definido por 1976 CIE ( $L^* a^* b^*$ ) con iluminante D65 y observador de  $10^\circ$ .

En consecuencia, la invención tiene como objetivo proporcionar paneles de vidrio recubiertos de un solo material. Particularmente, la modificación del color de reflexión causada por un tratamiento térmico debe ser tan pequeña que los paneles de vidrio recubiertos tratados térmicamente y no tratados térmicamente se puedan vidriar uno junto al otro sin una diferencia de color de reflexión que sea significativamente mayor que las inevitables tolerancias de producción para paneles de vidrio recubiertos.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un panel de vidrio recubierto termotratable que comprende al menos las siguientes capas en secuencia:

- un sustrato de vidrio;
- una capa inferior antirreflectante, que comprende en secuencia desde el sustrato de vidrio
  - una capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn,
  - una capa de separación a base de un óxido metálico y/o un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio, y
  - una capa superior a base de un óxido de Zn; y

una capa funcional a base de plata; y que comprende, además una capa base a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio ubicada entre el sustrato de vidrio y la capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn; en donde la capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn de la capa antirreflectante inferior se ubica directamente sobre la capa base a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio; y que comprende además una capa de barrera; y una capa antirreflectante superior; y en donde la capa de barrera está ubicada en secuencia desde el sustrato de vidrio, sobre y en contacto con la capa funcional a base de plata; y en donde la capa de barrera no comprende una capa de barrera de sacrificio que comprenda NiCrO<sub>x</sub>; y en donde el cambio en el porcentaje de transmitancia de luz  $\Delta T_L$ , del panel de vidrio tras el tratamiento térmico es menor o igual a 2.

El panel de vidrio recubierto de la presente invención proporciona una buena capacidad de tratamiento térmico, sin la necesidad de una capa de barrera de sacrificio que comprende NiCrO<sub>x</sub> por encima de la capa funcional a base de plata. El panel de vidrio recubierto puede presentar un color de reflexión neutro (incoloro) y una turbidez

particularmente baja antes y después del endurecimiento. El panel también presenta menos cambios en la transmitancia de luz ( $\Delta T_L$ ) y el color de reflexión ( $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ ) tras el endurecimiento que los paneles de la técnica anterior. Un menor cambio en el color de reflexión tras el endurecimiento es ventajoso por razones de proceso, control de calidad, etc. La belleza de un panel de vidrio recubierto de un solo material es que evita la necesidad de almacenar dos productos, por ejemplo, no hay necesidad de almacenar una versión endurecida por separado que coincide con las propiedades ópticas de una versión recocida una vez que se ha endurecido. Por lo tanto, los vidriados que se van a endurecer se pueden almacenar junto con los vidriados que no se van a endurecer sin tener que separarlos.

10 En la siguiente descripción de la invención, a menos que se indique lo contrario, la descripción de valores alternativos para el límite superior o inferior del intervalo permitido de un parámetro, junto con una indicación de que uno de dichos valores se prefiere mucho más que el otro, debe interpretarse como una declaración implícita de que cada valor intermedio de dicho parámetro, que se encuentra entre la más preferida y la menos preferida de dichas alternativas, se prefiere a dicho valor menos preferido y también a cada valor que se encuentra entre dicho valor menos preferido y dicho valor intermedio.

15 En el contexto de la presente invención, donde se dice que una capa es "a base de" un material o materiales particulares, esto significa que la capa consiste predominantemente en dicho material o materiales correspondientes, lo que significa típicamente que comprende al menos aproximadamente 50 % de dicho material o materiales.

20 20 El panel de vidrio recubierto puede comprender sólo una capa funcional a base de plata, en cuyo caso se proporciona un panel de vidrio recubierto de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, en donde el panel de vidrio recubierto comprende sólo una capa funcional a base de plata.

25 25 El panel de vidrio recubierto comprende una capa base a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio ubicada entre el sustrato de vidrio y la capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn.

30 30 El panel recubierto comprende una capa de barrera ubicada, en secuencia desde el sustrato de vidrio, sobre la capa funcional a base de plata.

35 35 El panel recubierto comprende una capa superior antirreflectante ubicada, en secuencia desde el sustrato de vidrio, sobre la capa funcional a base de plata y sobre cualquier capa de barrera.

40 40 La capa base a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio puede tener un grosor de al menos 5 nm, preferentemente de 5 a 60 nm, con mayor preferencia de 10 a 50 nm, incluso con mayor preferencia de 20 a 40 nm, con la máxima preferencia de 25 a 35 nm. Esta capa base sirve como barrera de difusión lateral de vidrio entre otros usos.

45 45 El término "(oxi)nitruro de silicio" abarca tanto al nitruro de Si ( $SiN_x$ ) como al oxinitruro de Si ( $SiO_xN_y$ ) mientras que el término "(oxi)nitruro de aluminio" abarca tanto al nitruro de Al ( $AlN_x$ ) como al oxinitruro de Al ( $AlO_xN_y$ ). Las capas de nitruro de Si, oxinitruro de Si, nitruro de Al y oxinitruro de Al son preferentemente esencialmente estequiométricas (por ejemplo, nitruro de Si =  $Si_3N_4$ ,  $x = 1,33$ ) pero también pueden ser subestequiométricas o incluso super estequiométricas, siempre que la capacidad de tratamiento térmico del recubrimiento no sea afectada negativamente por la misma. Una composición preferida de la capa base a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio es un nitruro mixto esencialmente estequiométrico  $Si_{90}Al_{10}N_x$ .

50 50 Las capas de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio pueden pulverizarse reactivamente a partir de objetivos a base de Si y/o Al respectivamente, en una atmósfera de pulverización que contiene nitrógeno y argón. Un contenido de oxígeno de la capa base a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio puede resultar del oxígeno residual en la atmósfera de pulverización o de un contenido controlado del oxígeno añadido en dicha atmósfera. Generalmente se prefiere que el contenido de oxígeno del (oxi)nitruro de silicio y/o el (oxi)nitruro de aluminio sea significativamente menor que su contenido de nitrógeno, es decir, si la relación atómica O/N en la capa se mantiene significativamente por debajo de 1. Se prefiere usar más el nitruro de Si y/o el nitruro de aluminio con un contenido insignificante de oxígeno para la capa base de la capa antirreflectante inferior. Esta característica puede controlarse al asegurar que el índice de refracción de la capa no difiera significativamente del índice de refracción de una capa de nitruro de Si y/o nitruro de aluminio libre de oxígeno.

60 60 Está dentro del alcance de la invención usar objetivos mixtos de Si y/o Al o de lo contrario agregar metales o semiconductores al componente de Si y/o Al de esta capa, siempre que la barrera esencial y la propiedad de protección de la capa base de la capa antirreflejos inferior no se pierda. Es bien conocido y establecido mezclar Al con objetivos de Si, no se excluyen otros objetivos mixtos. Los componentes adicionales pueden estar presentes típicamente en cantidades de hasta aproximadamente 10 - 15 % en peso. El Al está normalmente presente en los objetivos de Si mezclados en una cantidad de aproximadamente 10 % en peso.

65 65 La capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn de la capa antirreflectante inferior sirve para mejorar la estabilidad durante un tratamiento térmico lo que proporciona una capa densa y térmicamente estable y contribuye a

- reducir la turbidez después de un tratamiento térmico. La capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn de la capa antirreflectante inferior puede tener un grosor de al menos 0,5 nm, preferentemente de 0,5 a 10 nm, con mayor preferencia de 0,5 a 9 nm, incluso con mayor preferencia de 1 a 8 nm, incluso con mayor preferencia de 1 a 7 nm, incluso con mayor preferencia de 2 a 6 nm, incluso con mayor preferencia de 3 a 6 nm, con la máxima preferencia de 3 a 5 nm. Se prefiere un límite de grosor superior de aproximadamente 8 nm debido a las condiciones de interferencia óptica y por una reducción de la capacidad de tratamiento térmico debido a la reducción resultante en el grosor de la capa base que sería necesaria para mantener las condiciones de barrera de interferencia óptica para antirreflejos de la capa funcional.
- 5      10     La capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn de la capa antirreflectante inferior se ubica directamente sobre la capa base a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio.
- La capa a base de un óxido de Zn y Sn (abreviatura:  $ZnSnO_x$ ) de la capa antirreflectante inferior preferentemente comprende aproximadamente 10 - 90 % en peso de Zn y 90 - 10 % en peso de Sn, con mayor preferencia aproximadamente 40 - 60 % en peso de Zn y aproximadamente 40 - 60 % en peso de Sn, preferentemente aproximadamente 50 % en peso de cada uno de Zn y Sn, en % en peso de su contenido total de metal. En otras modalidades preferidas la capa a base de un óxido de Zn y Sn de la capa antirreflectante inferior puede comprender como máximo 18 % en peso de Sn, con mayor preferencia como máximo 15 % en peso de Sn, incluso con mayor preferencia como máximo 10 % en peso de Sn. La capa a base de un óxido de Zn y Sn puede depositarse mediante pulverización reactiva de un objetivo de ZnSn mixto en presencia de  $O_2$ .
- 15     20     La capa de separación a base de un óxido metálico y/o un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio puede tener un grosor de al menos 0,5 nm, preferentemente de 0,5 a 6 nm, con mayor preferencia de 0,5 a 5 nm, incluso con mayor preferencia de 0,5 a 4 nm, con la máxima preferencia de 0,5 a 3 nm. Estos grosores preferidos permiten una mejora adicional de la turbidez tras el tratamiento térmico. La capa de separación proporciona protección durante el proceso de deposición y durante un tratamiento térmico posterior. La capa de separación del óxido metálico o bien se oxida esencialmente completamente inmediatamente después de su deposición, o se oxida esencialmente a una capa completamente oxidada durante la deposición de una capa de óxido posterior.
- 25     30     La capa de separación puede depositarse mediante el uso de la pulverización no reactiva a partir de un objetivo cerámico a base de, por ejemplo, un óxido de titanio ligeramente subestequiométrico, por ejemplo, un objetivo de  $TiO_{1,98}$ , tal como un óxido esencialmente estequiométrico o ligeramente subestequiométrico, mediante pulverización reactiva de un objetivo a base de Ti en presencia de  $O_2$ , o al depositar una fina capa a base de Ti que luego se oxida. En el contexto de la presente invención, un "óxido esencialmente estequiométrico" significa un óxido que es al menos 95 % pero como máximo 105 % estequiométrico, mientras que un "óxido ligeramente subestequiométrico" significa un óxido que es al menos 95 % pero menos del 100 % estequiométrico.
- 35     40     Cuando la capa de separación es a base de un óxido metálico, dicha capa de separación puede comprender una capa a base de un óxido de Ti, NiCr, InSn, Zr, Al y/o Si.
- 40     45     Además del óxido metálico y/o el (oxi)nitruro de silicio y/o el (oxi)nitruro de aluminio en el que se basa, la capa de separación puede incluir además uno o más de otros elementos químicos escogidos a partir de al menos uno de los siguientes elementos Ti, V, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Hf, Al, Nb, Ni, Cr, Mo, Ta, Si o a partir de una aleación a base de al menos uno de estos materiales, usados por ejemplo como dopantes o aleantes.
- 45     50     La capa superior a base de un óxido de Zn funciona principalmente como una capa promotora del crecimiento para una capa funcional a base de plata depositada posteriormente. La capa superior a base de un óxido de Zn se mezcla opcionalmente con metales tales como Al o Sn en una cantidad de hasta aproximadamente 10 % en peso (%) en peso se refiere al contenido del metal objetivo). Un contenido típico de dichos metales, tales como Al o Sn, es de aproximadamente 2 % en peso, se prefiere Al realmente. El  $ZnO$  y los óxidos de Zn mixtos han demostrado ser muy efectivos como una capa promotora del crecimiento que ayuda a lograr una baja resistencia de la lámina a un determinado grosor de la capa funcional a base de plata depositada posteriormente. Se prefiere si la capa superior de la capa antirreflectante inferior se pulveriza reactivamente a partir de un objetivo de Zn en presencia de  $O_2$  o si se deposita mediante pulverización de un objetivo cerámico, por ejemplo, a base de  $ZnO:Al$ , en una atmósfera que no contiene o solo una baja cantidad, generalmente no más de aproximadamente 5 % en volumen, de oxígeno. La capa superior a base de un óxido de Zn puede tener un grosor de al menos 2 nm, preferentemente de 2 a 15 nm, con mayor preferencia de 3 a 12 nm, incluso con mayor preferencia de 4 a 10 nm, incluso con mayor preferencia de 5 a 8 nm.
- 55     60     La(s) capa(s) funcional(es) a base de plata puede(n) consistir esencialmente en plata sin ningún aditivo, como es normalmente el caso en el área de los recubrimientos de baja emisividad y/o control solar. Sin embargo, está dentro del alcance de la invención modificar las propiedades de la(s) capa(s) funcional(es) a base de plata mediante la adición de agentes dopantes, aditivos de aleación o similares, siempre que las propiedades de la(s) capa(s) funcional(es) a base de plata necesarias para su(s) función(es) como capa(s) reflectante(s) altamente transmisora de luz y poca absorción de luz IR no se vean sustancialmente afectadas por ello.
- 65

- El grosor de una capa funcional a base de plata está dominado por su propósito técnico. Para propósitos típicos de control solar y/o de baja emisividad, el grosor de capa preferido para una sola capa a base de plata es de 5 a 20 nm, con mayor preferencia de 5 a 15 nm, incluso con mayor preferencia de 5 a 13 nm, incluso con mayor preferencia de 8 a 12 nm, con la máxima preferencia de 10 a 11 nm. Con tal grosor de capa, pueden lograrse fácilmente valores de 5 transmitancia de luz por encima de 86 % y una emisividad normal por debajo de 0,05 después de un tratamiento térmico para recubrimientos de plata individuales. Si se buscan mejores propiedades de control solar, puede aumentarse adecuadamente el grosor de la capa funcional a base de plata o pueden proporcionarse varias capas funcionales espaciadas, como se explica más abajo.
- 10 Preferentemente la capa superior a base de un óxido de Zn en la capa antirreflectante inferior está en contacto directo con la capa funcional a base de plata. Preferentemente, las capas entre el sustrato de vidrio y la capa funcional a base de plata consisten en las cuatro capas de la capa antirreflectante inferior citadas más arriba.
- 15 Si bien la invención está dirigida principalmente a los recubrimientos de control solar y/o de baja emisividad con una sola capa funcional a base de plata, está dentro del alcance de la invención aplicar el concepto de la invención a los recubrimientos de control solar y/o de baja emisividad que comprenden dos o incluso más capas funcionales a base de plata. Al proporcionar más de una capa funcional a base de plata, todas las capas funcionales están espaciadas por capas dieléctricas intermedias (= "capas antirreflectantes centrales") para formar un filtro de interferencia Fabry-Perot, por lo que las propiedades ópticas del recubrimiento de baja emisividad y/o de control solar puede optimizarse 20 adicionalmente para la aplicación respectiva, como es bien conocido en la técnica. Preferentemente, cada capa funcional a base de plata está separada de una capa funcional a base de plata adyacente mediante una capa antirreflectante central interpuesta. La(s) capa(s) antirreflectante(s) central(es) interpuesta puede comprender una combinación de una o más de las siguientes capas: una capa base a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio, una capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn, una capa de separación a base 25 de un óxido metálico y/o un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio, y una capa superior a base de un óxido de Zn.
- 30 En algunas modalidades preferidas, cada capa funcional a base de plata está separada de una capa funcional a base de plata adyacente por una capa antirreflectante central interpuesta, en donde cada capa antirreflectante central comprende al menos, en secuencia desde la capa funcional a base de plata que se encuentra más cerca del sustrato de vidrio hasta las capas funcionales a base de plata entre las que se encuentra la capa antirreflectante central, una capa base a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio, una capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn, y una capa superior a base de un óxido de Zn.
- 35 En algunos casos, cada capa central antirreflectante ubicada entre dos capas funcionales a base de plata comprende al menos, en secuencia desde la capa funcional inferior, una capa base a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio, una capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn, una capa de separación a base de un óxido metálico y/o un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio, y una capa 40 superior a base de un óxido de Zn.
- 45 La capa de barrera que se ubica sobre una capa funcional a base de plata puede comprender una o más capas a base de un óxido metálico, tal como ZnO:Al. La capa de barrera puede tener un grosor total de 0,5 a 20 nm, preferentemente de 1 a 10 nm, con mayor preferencia de 1 a 8 nm, incluso con mayor preferencia de 1 a 7 nm, con la máxima preferencia de 2 a 6 nm. Tales grosores de capa de barrera permiten una fácil deposición. Se ha encontrado que se puede lograr una protección superior de la capa funcional a base de plata durante el proceso de deposición y una alta estabilidad óptica durante un tratamiento térmico si la capa de barrera comprende una capa de un óxido metálico mixto pulverizado a partir de un objetivo de óxido metálico mixto.
- 50 Dado que el vidriado está destinado a sufrir sólo una modificación mínima de color (y transmitancia de luz) durante un tratamiento térmico, se prefiere una capa de barrera que comprenda esencialmente óxidos metálicos estequiométricos. El uso de una capa de barrera a base de un óxido metálico en lugar de una capa de barrera metálica o en gran parte suboxídica conduce a una estabilidad óptica extremadamente alta del recubrimiento durante un tratamiento térmico y ayuda efectivamente a mantener las modificaciones ópticas durante un pequeño 55 tratamiento térmico.
- 60 Al menos una parte de la capa de barrera que está en contacto directo con la capa funcional a base de plata se deposita preferentemente mediante el uso de la pulverización no reactiva de un objetivo oxídico para evitar el daño de la plata.
- La capa antirreflectante superior de una modalidad preferida de la invención puede tener un grosor total de 20 a 50 nm, preferentemente de 25 a 50 nm, con mayor preferencia de 30 a 50 nm, incluso con mayor preferencia de 35 a 45 nm.

La capa antirreflectante superior puede incluir una capa a base de un óxido metálico, tal como un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn. Dicha capa a base de un óxido metálico de la capa superior antirreflectante puede estar en contacto directo con la capa barrera.

- 5 La capa a base de un óxido metálico de la capa antirreflectante superior puede tener un grosor de al menos 0,5 nm, preferentemente de 0,5 a 35 nm, con mayor preferencia de 0,5 a 25 nm, incluso con mayor preferencia de 2 a 20 nm, incluso con mayor preferencia de 5 a 18 nm, con la máxima preferencia de 5 a 16 nm. Cuando dicha capa a base de un óxido metálico es un óxido de Zn y Sn, preferentemente comprende aproximadamente 10 - 90 % en peso de Zn y Sn y 90 - 10 % en peso de Sn, con mayor preferencia aproximadamente 40 - 60 % en peso de Zn y aproximadamente 40 - 60 % en peso de Sn, preferentemente aproximadamente 50 % en peso de cada uno de Zn y Sn, en % en peso de su contenido total de metal. En otras modalidades preferidas dicha capa a base de un óxido de Zn y Sn de la capa antirreflectante superior puede comprender como máximo 18 % en peso de Sn, con mayor preferencia como máximo 15 % en peso de Sn, incluso con mayor preferencia como máximo 10 % en peso Sn. Dicha capa puede depositarse mediante pulverización reactiva de un objetivo mixto de ZnSn en presencia de O<sub>2</sub> y contribuye a las propiedades antirreflectantes de la capa superior antirreflectante.

La capa antirreflectante superior puede incluir una capa a base de un (oxi)nitruro de aluminio, y/o un (oxi)nitruro de silicio, y/o un óxido de Al, Si, Ti, y/o Zr. Dicha capa puede tener un grosor de al menos 5 nm, preferentemente de 5 a 50 nm, con mayor preferencia de 10 a 40 nm, incluso con mayor preferencia de 15 a 35 nm, con la máxima preferencia de 15 a 30 nm.

20 La capa a base de un (oxi)nitruro de aluminio, y/o un (oxi)nitruro de silicio, y/o un óxido de Al, Si, Ti, y/o Zr, que en algunos casos puede constituir la mayor parte de la capa antirreflectante superior, proporciona estabilidad (mejor protección durante los tratamientos térmicos) y propiedades de barrera a la difusión. Dicha capa se deposita preferentemente como una capa de nitruro de Al y/o nitruro de Si por pulverización reactiva de Si, Al o un objetivo mixto de SiAl, por ejemplo, de un objetivo de Si<sub>90</sub>Al<sub>10</sub> en una atmósfera que contiene N<sub>2</sub>. La composición de la capa a base de un (oxi)nitruro de aluminio y/o un (oxi)nitruro de silicio puede ser esencialmente estequiométrica Si<sub>90</sub>Al<sub>10</sub>N<sub>x</sub>.

25 30 Preferentemente, la capa antirreflectante superior comprende

una capa a base de un óxido metálico, y

una capa a base de un (oxi)nitruro de aluminio y/o un (oxi)nitruro de silicio.

35 La capa a base de un (oxi)nitruro de aluminio y/o un (oxi)nitruro de silicio de la capa antirreflectante superior puede estar en contacto directo con la capa a base de un óxido metálico en la capa antirreflectante superior, tal como se define en la presente descripción sin que intervenga ninguna capa dieléctrica adicional.

40 Preferentemente, la capa antirreflectante superior comprende, en secuencia desde la capa de barrera, una capa a base de un (oxi)nitruro de aluminio y/o un (oxi)nitruro de silicio, y

una capa a base de un óxido metálico. Preferentemente la capa antirreflectante superior consiste en estas dos capas en secuencia desde la capa de barrera como se indica en la oración anterior.

45 En una modalidad alternativa, la capa antirreflectante superior comprende, en secuencia desde la capa de barrera, una capa a base de un óxido metálico, y

una capa a base de un (oxi)nitruro de aluminio y/o un (oxi)nitruro de silicio.

50 Preferentemente, la capa antirreflectante superior comprende una capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn, y

una capa a base de un (oxi)nitruro de aluminio y/o un (oxi)nitruro de silicio.

55 Una capa protectora puede depositarse como una capa superior (capa exterior) de la capa antirreflectante superior para aumentar la robustez mecánica y/o la robustez química, por ejemplo, la resistencia al raspado. Dicha capa protectora puede comprender una capa a base de un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr.

60 55 Para minimizar cualquier absorción de luz en el recubrimiento y para reducir el aumento de la transmitancia de luz durante un tratamiento térmico, todas las capas individuales de las capas antirreflectantes superior e inferior se depositan preferentemente con una composición esencialmente estequiométrica.

65 Para optimizar aún más las propiedades ópticas del panel recubierto, las capas antirreflectantes superior y/o inferior pueden comprender capas parciales adicionales que consisten de materiales adecuados generalmente conocidos para las capas dieléctricas de recubrimientos de baja emisividad y/o de control solar, en particular elegidos de uno o más de los óxidos de Sn, Ti, Zn, Nb, Ce, Hf, Ta, Zr, Al y/o Si y/o de (oxi)nitruros de Si y/o Al o combinaciones de los mismos. Al añadir dichas capas parciales adicionales, sin embargo, debe verificarse que la capacidad de tratamiento térmico que se pretende en la presente descripción no se vea afectada por el mismo.

- Se apreciará que cualquier capa parcial adicional puede contener aditivos que modifiquen sus propiedades y/o faciliten su fabricación, por ejemplo, agentes dopantes o productos de reacción de gases de pulverización reactiva. En el caso de las capas a base de óxido, puede añadirse nitrógeno a la atmósfera de pulverización, lo que conduce a la formación de oxinitruros en lugar de óxidos; en el caso de las capas a base de nitruro, puede añadirse oxígeno a la atmósfera de pulverización, lo que también conduce a la formación de oxinitruros en lugar de nitruros.
- Se debe tener cuidado al realizar una selección adecuada del material, la estructura y el grosor cuando se añade cualquier capa parcial adicional a la secuencia básica de capas del panel de la invención, que las propiedades principalmente destinadas a, por ejemplo, una alta estabilidad térmica, no se vean significativamente perjudicadas por ello.
- De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método de fabricación de un panel de vidrio recubierto termotratable de acuerdo con la presente invención que comprende proporcionar un sustrato de vidrio y aplicar sucesivamente a dicho sustrato de vidrio una capa base a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio, una capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn,
- una capa de separación a base de un óxido metálico mediante pulverización de un objetivo de óxido metálico o depositar una capa metálica que se oxida posteriormente, y/o a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio por pulverización reactiva de un objetivo a base de Si y/o Al en una atmósfera de pulverización que contiene al menos nitrógeno,
- una capa superior a base de un óxido de Zn,
- una capa funcional a base de plata,
- una capa de barrera, y
- una capa antirreflectante superior,
- en donde cualquier parte de la capa de barrera que está en contacto directo con la capa funcional a base de plata se deposita mediante pulverización en una atmósfera sin o hasta un 5 % en volumen de oxígeno, y en donde la capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn se ubica directamente sobre la capa base a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio; y en donde la capa de barrera, ubicada en secuencia desde el sustrato de vidrio, y sobre y en contacto con la capa funcional a base de plata no comprende una capa de barrera de sacrificio que comprenda  $\text{NiCrO}_x$ ; y en donde el cambio en el porcentaje de transmitancia de luz  $\Delta T_L$ , del panel de vidrio tras el tratamiento térmico es menor o igual a 2.
- Se prefiere particularmente si todas las capas se aplican mediante pulverización catódica de magnetrón, ya sea en el modo DC, en el modo pulsado, en el modo de frecuencia media o en cualquier otro modo adecuado, de manera que los objetivos metálicos o semiconductores se pulverizan reactivamente o no reactivamente en una atmósfera de pulverización adecuada. En dependencia de los materiales que se vayan a pulverizar, pueden usarse objetivos planos o tubulares giratorios.
- El proceso de recubrimiento se lleva a cabo preferentemente al establecer condiciones de recubrimiento adecuadas, de manera que cualquier déficit de oxígeno (o nitrógeno) de cualquier capa de óxido (o nitruro) de las capas antirreflectantes del recubrimiento se mantenga bajo para lograr una alta estabilidad de la transmitancia luminosa y el color de los paneles recubiertos durante un tratamiento térmico.
- Los parámetros de proceso para la fabricación de vidriados recubiertos termotratables según la invención y los grosores y materiales de las capas individuales se eligen preferentemente tal que en el caso de capas funcionales individuales a base de plata - al menos en aquellas modalidades que presentan una estabilidad óptica particularmente alta - durante un tratamiento térmico posterior, la resistencia de la lámina del recubrimiento disminuye y la transmitancia de luz del panel de vidrio recubierto no cambia en más de aproximadamente 2 %, preferentemente no más de 1,5 % ( $\Delta T_L$ ).
- Los paneles de vidrio recubiertos con un recubrimiento de control solar y/o de baja emisividad de acuerdo la invención - si se diseñan adecuadamente y comprenden una sola capa funcional a base de plata - pueden lograr una transmitancia de luz  $T_L$  de al menos aproximadamente 86 % antes de un tratamiento térmico. La transmitancia de luz después de un tratamiento térmico será mayormente algo mayor que la transmitancia de luz antes de dicho tratamiento térmico pero, no obstante, cumplirá el objetivo de un  $\Delta T_L \leq 2\%$ , preferentemente  $\Delta T_L \leq 1,5\%$ .
- Los valores de transmitancia de luz que se refieren en la descripción y en las reivindicaciones se especifican generalmente con referencia a un panel de vidrio recubierto que comprende un panel de vidrio de flotación estándar de 4 mm de grosor que tiene una transmitancia de luz  $T_L$  de 89 % sin un recubrimiento.
- Aunque normalmente se persigue un color neutro de reflexión y transmisión de los paneles de vidrio recubiertos, el color de los vidrios recubiertos, de acuerdo con la invención, puede variar ampliamente al adaptar los grosores de las capas individuales apropiadamente de acuerdo con la apariencia visual deseada del producto.
- Los paneles de vidrio recubiertos de acuerdo con la invención pueden usarse como tales si no se requiere tratamiento térmico. Una gran ventaja de los paneles de vidrio recubiertos de acuerdo con la invención consiste en el

hecho de que, debido a su estabilidad térmica, los paneles de vidrio recubiertos no tratados térmicamente y los paneles de vidrio recubiertos tratados térmicamente pueden usarse en el mismo edificio y vidriarse adyacentes entre sí sin una gran diferencia de color en reflexión.

- 5 La estabilidad térmica de los paneles de vidrio recubiertos de acuerdo con la invención, se refleja en el hecho de que los paneles de vidrio recubiertos tratados térmicamente no presentan niveles inaceptables de turbidez. Los grandes aumentos en el valor de la turbidez si se detectan durante un tratamiento térmico indicarán que el recubrimiento comienza a dañarse.
- 10 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un vidriado múltiple que incorpora un panel de vidrio recubierto de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, el vidriado múltiple puede ser de vidrio laminado o de vidrio aislado.
- 15 Modalidades de la presente invención se describirán ahora en la presente descripción, solo a modo de ejemplo: Para todos los Ejemplos, los recubrimientos se depositaron en los paneles de vidrio de flotación estándar de 4 mm de grosor con una transmitancia de luz de aproximadamente 89 % mediante el uso de dispositivos de pulverización de magnetrón de AC y/o DC, pulverización de media frecuencia que se aplica cuando es apropiado.
- 20 Todas las capas dieléctricas de un óxido de Zn y Sn ( $ZnSnO_x$ , relación en peso  $Zn:Sn \approx 50:50$ ) se pulverizaron reactivamente a partir de objetivos de zinc-estaño en una atmósfera de pulverización de  $Ar/O_2$ .
- 25 Las capas de  $TiO_x$  se depositaron a partir de objetivos de  $TiO_x$  ligeramente subestequiométricos, y conductores ( $x$  es aproximadamente 1,98) en una atmósfera pulverizada pura de Ar sin oxígeno añadido.
- 30 Las capas superiores que promueven el crecimiento de  $ZnO:Al$  de las capas antirreflectantes inferiores se pulverizaron a partir de los objetivos de Zn-Al dopados (contenido de Al de aproximadamente 2 % en peso) en una atmósfera de pulverización de  $Ar/O_2$ .
- 35 Las capas funcionales que en todos los Ejemplos consistían esencialmente en plata pura (Ag) se pulverizaron a partir de objetivos de plata en una atmósfera de pulverización de Ar sin oxígeno añadido y a una presión parcial de oxígeno residual por debajo de  $10^{-5}$  mbar.
- 40 Las capas de barrera de óxido de zinc dopado con Al ( $ZnO:Al$ ) se pulverizaron a partir de objetivos conductores de  $ZnO_x:Al$  en una atmósfera de pulverización de Ar puro sin oxígeno añadido.
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

Capa (grosor/nm)						
	Ejemplo 1 Comparativo	Ejemplo 2 Comparativo	Ejemplo 3 Comparativo	Ejemplo 4 Comparativo	Ejemplo 5	Ejemplo 6
5	Si <sub>90</sub> Al <sub>10</sub> N <sub>x</sub> (28)	Si <sub>90</sub> Al <sub>10</sub> N <sub>x</sub> (28)	Si <sub>90</sub> Al <sub>10</sub> N <sub>x</sub> (33)	Si <sub>90</sub> Al <sub>10</sub> N <sub>x</sub> (33)	Si <sub>90</sub> Al <sub>10</sub> N <sub>x</sub> (25)	Si <sub>90</sub> Al <sub>10</sub> N <sub>x</sub> (25)
10	ZnSnO <sub>x</sub> (5)	ZnSnO <sub>x</sub> (5)	ZnSnO <sub>x</sub> (5)		ZnSnO <sub>x</sub> (5)	ZnSnO <sub>x</sub> (5)
15				TiO <sub>x</sub> (2,5)	TiO <sub>x</sub> (2,5)	TiO <sub>x</sub> (2,5)
				ZnSnO <sub>x</sub> (5)		
20	ZnO:Al (5)					
	Ag (10)	Ag (10,5)				
25	NiCrO <sub>x</sub> (1)		TiO <sub>x</sub> (2)			TiO <sub>x</sub> (2)
	ZnO:Al (3)	ZnO:Al (3)	ZnO:Al (4)	ZnO:Al (4)	ZnO:Al (4)	ZnO:Al (6)
30				TiO <sub>x</sub> (2)		
	ZnSnO <sub>x</sub> (10)	ZnSnO <sub>x</sub> (10)	ZnSnO <sub>x</sub> (16)	ZnSnO <sub>x</sub> (16)	ZnSnO <sub>x</sub> (20)	ZnSnO <sub>x</sub> (10)
35	Si <sub>90</sub> Al <sub>10</sub> N <sub>x</sub> (35)	Si <sub>90</sub> Al <sub>10</sub> N <sub>x</sub> (35)	Si <sub>90</sub> Al <sub>10</sub> N <sub>x</sub> (20)	Si <sub>90</sub> Al <sub>10</sub> N <sub>x</sub> (20)	Si <sub>90</sub> Al <sub>10</sub> N <sub>x</sub> (20)	Si <sub>90</sub> Al <sub>10</sub> N <sub>x</sub> (33)
40	<b>Puntuación de la turbidez</b>	0-1	4	5	5	0
	<b>Pasa/Falla</b>	Pasa	Falla	Falla	Falla	Pasa
	<b>ΔT<sub>L</sub></b>	4,7	1,6	1,4	2,6	1,4
	<b>Rf ΔE*</b>	1,90	1,29	0,56	1,14	0,90
45						
50						
55						
60						
65						

Capa (grosor/nm)			
Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	
Si <sub>90</sub> Al <sub>10</sub> N <sub>x</sub> (33)	Si <sub>90</sub> Al <sub>10</sub> N <sub>x</sub> (33)	Si <sub>90</sub> Al <sub>10</sub> N <sub>x</sub> (25)	
ZnSnO <sub>x</sub> (3)	ZnSnO <sub>x</sub> (3)	ZnSnO <sub>x</sub> (5)	
TiO <sub>x</sub> (2,5)	TiO <sub>x</sub> (2,5)	Si <sub>90</sub> Al <sub>10</sub> N <sub>x</sub> (3)	
ZnO:Al (5)	ZnO:Al (5)	ZnO:Al (5)	
Ag (9)	Ag (9)	Ag (10,5)	
ZnO:Al (2)	ZnO:Al (2)	ZnO:Al (2)	
		TiO <sub>x</sub> (2)	
		ZnO:Al (4)	
ZnSnO <sub>x</sub> (2)			
AlN (25)	AlN (25)		
ZnSnO <sub>x</sub> (8)	ZnSnO <sub>x</sub> (8)	ZnSnO <sub>x</sub> (16)	
		Si <sub>90</sub> Al <sub>10</sub> N <sub>x</sub> (20)	
<b>Puntuación de la turbidez</b>	0-1	2-3	0-1
<b>Pasa/Falla</b>	Pasa	Pasa	Pasa
<b>Δt<sub>L</sub></b>	1,5	2,0	1,8
<b>Rf ΔE*</b>	1,8	2,9	1,9

Tabla 1: Puntuación de turbidez, veredicto de turbidez (pasa/falla),  $\Delta t_L$  (el cambio en el % de transmitancia de luz después del tratamiento térmico) y Rf  $\Delta E^*$  (el cambio en el color de la reflexión del lado de la película después del tratamiento térmico) para varios paneles de vidrio recubiertos comparativos y paneles de vidrio recubiertos de acuerdo con la presente invención.

La metodología usada para recopilar los datos de la Tabla 1 se detalla más abajo. Las capas se depositaron en un panel de vidrio en secuencia que comienza con la capa en la parte superior de cada columna.

#### Ensayos de capacidad de tratamiento térmico

Inmediatamente después de la deposición de los recubrimientos de los Ejemplos 1 - 9, se midieron los parámetros de la pila de recubrimientos (turbidez,  $T_L$  y Rf  $E^*$ ) de los paneles de vidrio recubiertos. Luego se trajeron las muestras térmicamente a aproximadamente 650 °C durante aproximadamente 5 minutos. A continuación, se midieron de nuevo la turbidez,  $T_L$  y Rf  $E^*$  y se calcularon  $T_L$  y Rf  $\Delta E^*$  a partir de ellos. Los resultados se enumeran en la Tabla 1 más arriba.

Los valores indicados para el **cambio en % de transmitancia de luz  $\Delta t_L$**  de los paneles de vidrio recubiertos en los Ejemplos 1 - 9 se obtuvieron a partir de mediciones de acuerdo con EN 140.

Las **características de color** se midieron y reportaron mediante el uso de las coordenadas  $a^*$ ,  $b^*$  bien establecidas de CIE LAB (ver por ejemplo [0030] y [0031] en el documento WO 2004-063 111 A1). El cambio en el color de la reflexión lateral de la película tras el tratamiento térmico, Rf  $\Delta E^* = ((\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2)^{1/2}$ , en donde  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  y  $\Delta b^*$  son las diferencias de los valores de color  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  del panel de vidrio recubierto antes y después de un tratamiento térmico. Los valores de  $\Delta E^*$  menores o iguales a 3, preferentemente como máximo 2, representan una modificación de color baja y prácticamente imperceptible provocada por el tratamiento térmico.

Se aplicó a los Ejemplos un **sistema de puntuación subjetiva de turbidez visible**. El sistema de evaluación de la calidad descrito más adelante se encontró que es necesario para distinguir mejor la calidad visual de los recubrimientos en condiciones de luz brillante, propiedades que no se reflejan completamente en los valores de turbidez estándar medidos de acuerdo con ASTM D 1003-61.

- 5 El sistema de evaluación considera el efecto más macroscópico de los fallos visibles en el recubrimiento que causan variaciones locales de color donde el recubrimiento está dañado o es imperfecto (puntuación de turbidez en la Tabla 1). Los efectos macroscópicos de los fallos visibles en el recubrimiento después de un tratamiento térmico (todos los ejemplos no presentan turbidez antes de un tratamiento térmico) se evaluaron subjetivamente al observar las muestras bajo la luz brillante. La evaluación se basa en un sistema de puntuación (calificación) de la perfección, mediante el uso de puntuaciones entre 0 (perfecto, sin fallos) hasta 3 (alto número de fallos y/o manchas claramente visibles) y hasta 5 (turbidez densa, a menudo ya visible para a simple vista), el aspecto visual de las muestras del panel de vidrio recubierto se califica después de un tratamiento térmico.
- 10 15 La evaluación visual se llevó a cabo mediante el uso de un haz de energía de velas de 2,5 millones (soplete) que se dirige a ángulos de incidencia entre aproximadamente -90° y aproximadamente +90° (con relación a la incidencia normal) en dos planos ortogonales (es decir, girar el soplete primero en un plano horizontal y luego en un plano vertical) sobre un panel de vidrio recubierto que está dispuesto frente a una caja negra. La caja negra tiene un tamaño suficientemente grande como para que se puedan evaluar varias muestras de vidrio recubierto al mismo tiempo. Los paneles de vidrio recubiertos se observaron y su calidad visual se evaluó al variar el ángulo de incidencia como se describió más arriba, al dirigir el haz de luz del observador a través de los paneles de vidrio recubiertos. Los paneles de vidrio recubiertos se dispusieron frente a la caja negra de manera que su recubrimiento mirara al observador. Se considera que los paneles de vidrio recubiertos tratados térmicamente con cualquier puntuación  $\geq 3$  fallaron el ensayo.
- 20 25 El Ejemplo Comparativo 1 es una pila de "referencia" con una capa de barrera de  $\text{NiCrO}_x$ . El Ejemplo 1 muestra algo de turbidez (puntuación 0-1) pero el nivel es aceptable. Por otro lado, el valor de  $\Delta T_L$  de 4,7 % es demasiado grande para caer dentro de la definición de un panel de vidrio recubierto de un solo material.
- 30 35 El Ejemplo Comparativo 2 tiene la misma disposición que el Ejemplo 1 pero omite la capa de  $\text{NiCrO}_x$ , lo que resulta en una puntuación de turbidez inaceptable de 4. Además, el valor de  $\Delta T_L$  de 1,6 % es de nuevo demasiado grande para caer dentro de la definición de un panel de vidrio recubierto de un solo material.
- 40 El Ejemplo Comparativo 3 tiene una disposición similar a la del Ejemplo 2 pero con una capa de barrera adicional ( $\text{TiO}_x$ ). Esta capa de barrera adicional no ofrece mejora en los niveles de turbidez (puntuación de 5).
- 45 El Ejemplo Comparativo 4 es similar al Ejemplo 3 pero inserta una capa de  $\text{TiO}_x$  después de la capa de  $\text{Si}_{90}\text{Al}_{10}\text{N}_x$  en la capa antirreflectante inferior e invierte el orden de las capas de barrera. Esta disposición no muestra ninguna mejora en los niveles de turbidez (puntuación de 5) y también exhibe un  $\Delta T_L$  grande de 2,6 % que está fuera de la definición de un panel de vidrio recubierto de un solo material.
- 50 El Ejemplo 5 es similar al Ejemplo Comparativo 2 pero con la adición de una fina capa de separación de  $\text{TiO}_x$  que resulta en una excelente puntuación de turbidez de 0. Adicionalmente, los valores de  $\Delta T_L$  y  $R_f \Delta E^*$  son lo suficientemente buenos como para caer dentro de la definición de un panel de vidrio recubierto de un solo material.
- 55 El Ejemplo 6 es similar al Ejemplo 5 pero inserta una capa de barrera parcial adicional ( $\text{TiO}_x$ ). La puntuación de turbidez de 0 y los valores de  $\Delta T_L$  y  $R_f \Delta E^*$  que se ajustan a la definición de un panel de vidrio recubierto de un solo material muestran que el uso de una capa de separación proporciona excelentes resultados independientemente de la naturaleza de la(s) capa(s) de barrera.
- 60 El Ejemplo 7 también es similar al Ejemplo 5 pero utiliza  $\text{AlN/ZnSnO}_x$  en la parte superior de la pila. La puntuación de turbidez de 0-1 y los valores de  $\Delta T_L$  y  $R_f \Delta E^*$  que se ajustan a la definición de un panel de vidrio recubierto de un solo material muestran que el uso de una capa de separación proporciona excelentes resultados independientemente de la naturaleza de la capa antirreflectante superior.
- El Ejemplo 8 se parece al Ejemplo 7 pero con la capa de barrera de  $\text{ZnSnO}_x$  eliminada. La puntuación y los valores de turbidez aceptables para  $\Delta T_L$  y  $R_f \Delta E^*$  que se ajustan a la definición mencionada anteriormente muestran nuevamente que la capa de separación proporciona excelentes resultados independientemente de la naturaleza de la(s) capa(s) de barrera.
- El Ejemplo 9 usa una capa de separación de  $\text{Si}_{90}\text{Al}_{10}\text{N}_x$  y logra una puntuación de turbidez de 0-1 y valores para  $\Delta T_L$  y  $R_f \Delta E^*$  que se ajustan a la definición de un panel de vidrio recubierto de un solo material. Esto muestra que varios materiales son adecuados para la capa de separación.

## REIVINDICACIONES

1. Un panel de vidrio recubierto termotratable que comprende al menos las siguientes capas en secuencia:
  - 5 - un sustrato de vidrio;
  - una capa inferior antirreflectante, que comprende en secuencia desde el sustrato de vidrio
  - 10 una capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn,
  - una capa de separación a base de un óxido metálico y/o un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio, y
  - 15 una capa superior a base de un óxido de Zn; y
  - una capa funcional a base de plata; y que comprende, además
  - una capa base a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio ubicada entre el sustrato de vidrio y la capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn;
  - 20 en donde la capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn de la capa antirreflectante inferior se ubica directamente sobre la capa base a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio; y que comprende, además
  - una capa de barrera; y
  - 25 una capa antirreflectante superior; y en donde
  - la capa de barrera está ubicada en secuencia desde el sustrato de vidrio, sobre y en contacto con la capa funcional a base de plata; y en donde
  - la capa de barrera no comprende una capa de barrera de sacrificio que comprenda NiCrO<sub>x</sub>; y en donde
  - el cambio en el porcentaje de transmitancia de luz  $\Delta T_L$ , del panel de vidrio tras el tratamiento térmico es menor o igual a 2.
2. Un panel de vidrio recubierto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el panel de vidrio recubierto comprende sólo una capa funcional a base de plata.
- 30 3. El panel de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn de la capa antirreflectante inferior tiene un grosor de 1 a 8 nm.
4. El panel de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde la capa superior a base de un óxido de Zn tiene un grosor de 3 a 10 nm.
- 35 5. El panel de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde la capa de separación a base de un óxido metálico y/o un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio tiene un grosor de 0,5 a 5 nm.
6. El panel de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde cuando la capa de separación es a base de un óxido metálico, dicha capa de separación comprende una capa a base de un óxido de Ti, NiCr, InSn, Zr, Al y/o Si.
- 40 7. El panel de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde la capa de separación incluye además uno o más de otros elementos químicos escogidos de al menos uno de los siguientes elementos Ti, V, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Hf, Al, Nb, Ni, Cr, Mo, Ta, Si o de una aleación a base de al menos uno de estos materiales.
8. El panel de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde la capa superior a base de un óxido de Zn en la capa antirreflectante inferior está en contacto directo con la capa funcional a base de plata.
- 50 9. El panel de acuerdo con la reivindicación 1 o cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8 ya que dependen directa o indirectamente de la reivindicación 1, en donde la capa superior antirreflectante comprende una capa a base de un óxido metálico, y
- una capa a base de un (oxi)nitruro de aluminio y/o un (oxi)nitruro de silicio.;
- 55 10. El panel de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la capa a base de un óxido metálico en la capa antirreflectante superior tiene un grosor de 2 a 20 nm.
11. El panel de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en donde la capa a base de un (oxi)nitruro de aluminio y/o un (oxi)nitruro de silicio en la capa antirreflectante superior tiene un grosor de 15 a 35 nm.
- 60 12. El panel de acuerdo con la reivindicación 1 o cualquiera de las reivindicaciones 3 a 11, ya que dependen directa o indirectamente de la reivindicación 1, en donde el panel comprende más de una capa funcional a base de plata.
- 65 13. El panel de acuerdo con la reivindicación 12, en donde cada capa funcional a base de plata está separada de una capa funcional a base de plata adyacente mediante una capa antirreflectante central interpuesta.

14. Un método de fabricación de un panel de vidrio recubierto termotratable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende proporcionar un sustrato de vidrio y aplicar sucesivamente a dicho sustrato de vidrio
- 5 una capa a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio,
- una capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn,
- 10 una capa de separación a base de un óxido metálico mediante pulverización de un objetivo de óxido metálico o depositar una capa metálica que se oxida posteriormente y/o a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio mediante pulverización reactiva de un objetivo a base de Si y/o Al en una atmósfera de pulverización que contiene al menos nitrógeno,
- 15 una capa superior a base de un óxido de Zn,
- una capa funcional a base de plata,
- una capa de barrera, y
- 20 una capa antirreflectante superior,
- en donde cualquier parte de la capa de barrera que está en contacto directo con la capa funcional a base de plata se deposita mediante pulverización en una atmósfera sin o hasta un 5 % en volumen de oxígeno, y en donde la capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn se ubica directamente sobre la capa base a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio; y en donde la capa de barrera, ubicada en secuencia desde el sustrato de vidrio, y sobre y en contacto con la capa funcional a base de plata no comprende una capa de barrera de sacrificio que comprende NiCrO<sub>x</sub>; y en donde el cambio en el porcentaje de transmitancia de luz  $\Delta T_L$ , del panel de vidrio tras el tratamiento térmico es menor o igual a 2.
15. Un vidriado múltiple que incorpora un panel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.