

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 927 431**

51 Int. Cl.:

C03C 17/34

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2018 PCT/GB2018/050371**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.08.2018 WO18146487**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2018 E 18705481 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2022 EP 3580187**

54 Título: **Cristales recubiertos**

30 Prioridad:

09.02.2017 GB 201702168

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

04.11.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FARNWORTH, MARK ANTHONY;
NICHOL, GARY ROBERT;
SKINNER, PAUL ANDREW;
WARREN, PAUL DAVID y
ABBOTT, ALEX JOSEPH**

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 927 431 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

Cristales recubiertos

Esta invención se refiere a un cristal recubierto, un método de fabricación de dicho cristal y de usos de dicho cristal.

Los cristales recubiertos se usan en muchos campos, por ejemplo, en aplicaciones arquitectónicas, automotrices y técnicas. Dichos cristales pueden exhibir características ventajosas de baja emisividad y/o control solar que pueden permitir una mejor regulación de la pérdida y/o ganancia de calor a través de los cristales. En algunos casos, tal como para aplicaciones de refrigeración comercial (por ejemplo, tapas de congeladores, frentes de mostradores de helados, y frentes de mostradores de charcutería), puede ser necesario doblar térmicamente y/o templar el cristal para obtener el producto deseado. Sin embargo, estos procesos de doblado y/o templado pueden conducir a fallas cohesivas subsecuentes dentro de la pila de recubrimiento bajo ciertas condiciones.

El documento US2015146286 (A1) describe un recubrimiento de baja emisividad que utiliza una capa barrera dieléctrica para regular la difusión de oxígeno tras el tratamiento térmico a una capa funcional subyacente que contiene un óxido conductor transparente (TCO). Se dice que la pila de recubrimiento muestra una capacidad de flexión mejorada al evitar un contenido de oxígeno excesivamente alto de la capa funcional que resulta en daños evidentes como grietas en la capa funcional.

Sin embargo, sería conveniente proporcionar un cristal recubierto de baja emisividad que exhiba incidencias reducidas de fallos cohesivos dentro de la pila de recubrimiento en las operaciones de templado y/o doblado térmico.

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

un sustrato de vidrio transparente,
una capa a base de un óxido de un metal y/o una capa a base de un óxido de un metaloide, y
una capa adicional,
en donde, o bien, dicha capa a base de un óxido de un metal o dicha capa a base de un óxido de un metaloide es adyacente a dicho sustrato de vidrio transparente,
en donde dicha capa que es adyacente a dicho sustrato de vidrio transparente comprende una superficie que, antes de un recubrimiento de dicha superficie, tiene una altura media aritmética del valor superficial, Sa, de al menos 4,0 nm cuando se prueba de acuerdo con la norma ISO 25178-2:2012, y
en donde el cristal recubierto exhibe un valor de turbidez promedio de al menos 0,47 % cuando se prueba de acuerdo con la norma ASTM D1003-13.

Sorprendentemente, se ha descubierto que el cristal recubierto de acuerdo con el primer aspecto muestra incidencias reducidas de fallos cohesivos dentro del recubrimiento tras las operaciones de doblado térmico y/o endurecimiento en comparación con los cristales recubiertos conocidos. Se postula que la reducción de los fallos de cohesión se debe a que la capa adyacente al sustrato de vidrio transparente tiene una topografía superficial modificada.

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.

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.

A lo largo de esta memoria descriptiva, el término "que comprende" o "comprende" significa incluir el (los) componente (s) especificado (s) pero sin excluir la presencia de otros componentes. El término "que consiste esencialmente en" o "consiste esencialmente de" significa que incluye los componentes especificados pero que excluye otros componentes, excepto los materiales presentes como impurezas, los materiales inevitables presentes como resultado de los procesos usados para proporcionar los componentes, y los componentes añadidos para un fin distinto que lograr el efecto técnico de la invención. Típicamente, cuando se hace referencia a composiciones, una composición que consiste esencialmente de un conjunto de componentes comprenderá menos de 5 % en peso, típicamente menos de 3 % en peso, más típicamente menos de 1 % en peso de componentes no especificados.

El término "que consiste en" o "consiste en" significa que incluye los componentes especificados pero que excluye otros componentes.

Siempre que sea apropiado, en dependencia del contexto, el uso del término "comprende" o "que comprende" también puede considerarse que incluye el significado "consiste esencialmente en" o "que consiste esencialmente en", y también puede considerarse que incluye el significado "consiste en" o "que consiste en".

- 5 Las referencias en la presente descripción tal como "en el intervalo de x a y" pretenden incluir la interpretación "de x a y" y, por lo tanto, incluyen los valores de x e y.

10 En el contexto de la presente invención, un material transparente o un sustrato transparente es un material o un sustrato que es capaz de transmitir luz visible de modo que los objetos o imágenes situados más allá o detrás de dicho material puedan verse claramente a través de dicho material o sustrato.

15 En el contexto de la presente invención, el "grosor" de una capa es, para cualquier ubicación dada en una superficie de la capa, representado por la distancia a través de la capa, en la dirección de la dimensión más pequeña de la capa, desde dicha ubicación en una superficie de la capa a una ubicación en una superficie opuesta de dicha capa.

20 En el contexto de la presente invención, se considera que un cristal recubierto está "doblado" si el cristal recubierto tiene un ángulo tal que el cristal recubierto ocupa al menos dos planos que forman un ángulo donde dichos planos se encuentran y/o si el cristal recubierto es curvado de manera que el cristal recubierto tiene un radio de curvatura en al menos una dirección.

25 Preferentemente, dicha capa a base de un óxido de un metal es una capa a base de SnO_2 , TiO_2 u óxido de aluminio, preferentemente SnO_2 , y en donde dicha capa a base de un óxido de un metaloide es una capa a base de SiO_2 u oxinitruro de silicio, preferentemente SiO_2 , y/o en donde están presentes tanto dicha capa a base de un óxido de un metal como dicha capa a base de un óxido de un metaloide, y en donde el sustrato de vidrio transparente es adyacente a la capa a base de un óxido de un metal y la capa a base de un óxido de un metaloide está adyacente a la capa adicional.

30 Cuando están presentes tanto dicha capa a base de un óxido de un metal como dicha capa a base de un óxido de un metaloide, preferentemente el sustrato de vidrio transparente es adyacente a la capa a base de un óxido de un metal y la capa a base de un óxido de un metaloide es adyacente a la capa adicional. Con mayor preferencia, el sustrato de vidrio transparente está adyacente a una capa a base de SnO_2 y una capa a base de SiO_2 está adyacente a la capa adicional.

35 Preferentemente, dicha capa a base de un óxido de un metal está en contacto directo con dicho sustrato de vidrio. Preferentemente, dicha capa a base de un óxido de un metal está en contacto directo con dicha capa a base de un óxido de un metaloide. Con la máxima preferencia, dicha capa a base de un óxido de un metal está en contacto directo tanto con dicho sustrato de vidrio como con dicha capa a base de un óxido de un metaloide. Preferentemente, dicha capa a base de un óxido de un metaloide está en contacto directo con dicha capa adicional. Preferentemente, dicha capa adicional es la capa más exterior del cristal recubierto.

40 Preferentemente al menos una porción de dicha capa que es adyacente a dicho sustrato de vidrio transparente tiene un grosor de al menos 35 nm, con mayor preferencia al menos 36 nm, aún con mayor preferencia al menos 40 nm, con la máxima preferencia al menos 45 nm; pero preferentemente a lo máximo 100 nm, con mayor preferencia a lo máximo 80 nm, aún con mayor preferencia a lo máximo 70 nm, con la máxima preferencia a lo máximo 60 nm. Estos grosores preferidos pueden ser ventajosos para ayudar a reducir la frecuencia de fallos cohesivos dentro del recubrimiento en las operaciones de doblado térmico y/o endurecimiento.

45 Preferentemente al menos 50 %, con mayor preferencia al menos 70 %, aún con mayor preferencia al menos 80 %, aún con mayor preferencia al menos 90 % de dicha capa que es adyacente a dicho sustrato de vidrio transparente tiene un grosor de al menos 35 nm. Preferentemente al menos 50 %, con mayor preferencia al menos 70 %, aún con mayor preferencia al menos 80 %, aún con mayor preferencia al menos 90 % de dicha capa que es adyacente a dicho sustrato de vidrio transparente tiene un grosor de al menos 36 nm. Preferentemente al menos 50 %, con mayor preferencia al menos 70 %, aún con mayor preferencia al menos 80 %, aún con mayor preferencia al menos 90 % de dicha capa que es adyacente a dicho sustrato de vidrio transparente tiene un grosor de al menos 40 nm. Preferentemente al menos 50 %, con mayor preferencia al menos 70 %, aún con mayor preferencia al menos 80 %, aún con mayor preferencia al menos 90 % de dicha capa que es adyacente a dicho sustrato de vidrio transparente tiene un grosor de al menos 45 nm. Preferentemente al menos 50 %, con mayor preferencia al menos 70 %, aún con mayor preferencia al menos 80 %, aún con mayor preferencia al menos 90 % de dicha capa que es adyacente a dicho sustrato de vidrio transparente tiene un grosor de al menos 50 nm.

60 Cuando están presentes tanto dicha capa a base de un óxido de un metal como dicha capa a base de un óxido de un metaloide, una de estas capas es adyacente a dicha capa adicional, y preferentemente al menos una porción de dicha capa que es adyacente a dicha capa adicional tiene un grosor de al menos 10 nm, con mayor preferencia al menos 15 nm, aún con mayor preferencia al menos 17 nm, con la máxima preferencia al menos 19 nm, pero preferentemente a lo máximo 40 nm, con mayor preferencia a lo máximo 30 nm, aún con mayor preferencia a lo máximo 25 nm, con la máxima preferencia a lo máximo 23 nm.

Preferiblemente, dicha capa adicional es una capa a base de un óxido conductor transparente (TCO). Preferentemente el TCO es uno o más de óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$), óxido de zinc dopado con aluminio, galio o boro (ZnO:Al , ZnO:Ga , ZnO:B), óxido de indio dopado con estaño (ITO), estannato de cadmio, ITO: ZnO , ITO: Ti , In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (IZO), $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ti}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Mo}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ga}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:W}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Zr}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Nb}$, $\text{In}_{2-2x}\text{M}_x\text{Sn}_x\text{O}_3$ con M que es Zn o Cu, ZnO:F , $\text{Zn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O:Ga}$, $(\text{Zn,Mg})\text{O:P}$, ITO: Fe , $\text{SnO}_2\text{:Co}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ni}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:}(\text{Sn,Ni})$, ZnO:Mn y ZnO:Co . Con la máxima preferencia, dicha capa adicional se basa en óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$).

Preferentemente dicha capa adicional tiene un grosor de al menos 200 nm, con mayor preferencia al menos 250 nm, aún con mayor preferencia al menos 330 nm, con la máxima preferencia al menos 450 nm, pero preferentemente a lo máximo 900 nm, con mayor preferencia a lo máximo 800 nm, aún con mayor preferencia a lo máximo 700 nm, con la máxima preferencia a lo máximo 500 nm.

Preferentemente, dicha capa que es adyacente a dicho sustrato de vidrio transparente comprende una superficie que, antes de un recubrimiento de dicha superficie, tiene una altura media aritmética del valor superficial, S_a , de al menos 4,5 nm, con mayor preferencia al menos 5,0 nm, aún con mayor preferencia al menos 5,5 nm, aún con mayor preferencia al menos 6,0 nm, con la máxima preferencia al menos 6,5 nm, pero preferentemente a lo máximo 20 nm, con mayor preferencia a lo máximo 15 nm, aún con mayor preferencia a lo máximo 13 nm, con la máxima preferencia a lo máximo 11 nm. S_a da una indicación de la rugosidad de una superficie y se mide de acuerdo con la norma ISO 25178-2:2012 Especificaciones geométricas del producto (GPS) – Textura superficial: Areal - Parte 2: Términos, definiciones y parámetros de textura superficial. Una capa adyacente al sustrato que tiene una superficie más rugosa parece beneficiosa para reducir la incidencia de falla cohesiva dentro del recubrimiento en las operaciones de doblado térmico y/o endurecimiento. La rugosidad de la capa adyacente al sustrato determina en gran medida la rugosidad de las superficies de las capas depositadas subsecuentemente.

Preferentemente, el cristal recubierto comprende una capa más exterior (es decir, una capa que está más alejada del sustrato de vidrio transparente) en donde dicha capa más exterior comprende una superficie que tiene una altura media aritmética del valor superficial, S_a , de al menos 12,5 nm, con mayor preferencia al menos 13,5 nm, aún con mayor preferencia al menos 14,5 nm, aún con mayor preferencia al menos 15,5 nm, con la máxima preferencia al menos 16,0 nm, pero preferentemente a lo máximo 45 nm, con mayor preferencia a lo máximo 30 nm, aún con mayor preferencia a lo máximo 25 nm, con la máxima preferencia a lo máximo 21 nm. Nuevamente, una superficie exterior más rugosa parece beneficiosa para reducir la incidencia de fallas cohesivas dentro del recubrimiento en las operaciones de doblado térmico y/o endurecimiento. Preferentemente, dicha capa más exterior es dicha capa adicional.

Preferentemente, el cristal recubierto exhibe un valor de turbidez promedio de al menos 0,5 %, con mayor preferencia al menos 0,6 %, aún con mayor preferencia al menos 0,7 %, con la máxima preferencia al menos 0,8 %, pero preferentemente a lo máximo 3,0 %, con mayor preferencia a lo máximo 2,0 %, aún con mayor preferencia a lo máximo 1,5 %, con la máxima preferencia a lo máximo 1,3 % cuando se prueba de acuerdo con la norma ASTM D1003-13.

Preferentemente, el cristal recubierto comprende, con mayor preferencia consiste en, al menos, las siguientes capas en secuencia:

un sustrato de vidrio transparente,
una capa a base de un óxido de un metal que es una capa a base de SnO_2 ,
una capa a base de un óxido de un metaloide que es una capa a base de SiO_2 , y
una capa adicional que es una capa a base de óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$),
en donde dicha capa que es adyacente a dicho sustrato de vidrio transparente comprende una superficie que, antes de un recubrimiento de dicha superficie, tiene una altura media aritmética del valor superficial, S_a , de al menos 4,5 nm cuando se prueba de acuerdo con la norma ISO 25178-2:2012, y
en donde el cristal recubierto exhibe un valor de turbidez promedio de al menos 0,50 % cuando se prueba de acuerdo con la norma ASTM D1003-13.

El sustrato de vidrio transparente puede ser un panel de vidrio transparente a base de óxido de metal. Preferentemente el panel de vidrio es un panel de vidrio flotado transparente, preferentemente un panel de vidrio flotado bajo en hierro. Por vidrio flotado transparente, se entiende un vidrio que tiene una composición como se define en BS EN 572-1 y BS EN 572-2 (2004). Para el vidrio flotado transparente, el nivel de Fe_2O_3 en peso es típicamente 0,11 %. El vidrio flotado con un contenido de Fe_2O_3 menor que aproximadamente 0,05 % en peso se denomina típicamente vidrio flotado bajo en hierro. Dicho vidrio normalmente tiene la misma composición básica de los otros óxidos componentes, es decir, el vidrio flotado bajo en hierro también es un vidrio de silicato de sodio y cal, al igual que el vidrio flotado transparente. Típicamente el vidrio flotado bajo en hierro tiene menos de 0,02 % en peso de Fe_2O_3 . Alternativamente, el panel de vidrio es un panel de vidrio a base de borosilicato, un panel de vidrio a base de aluminosilicato alcalino o un panel de vidrio cristalino a base de óxido de aluminio.

El cristal recubierto puede endurecerse hasta cierto punto por cualquier medio adecuado tal como un proceso de endurecimiento térmico y/o químico. El cristal recubierto puede doblarse por un medio apropiado tal como una

operación de doblado a presión, doblado por pandeo o formación de rodillos. El cristal recubierto puede doblarse en una o más direcciones. Preferentemente, el radio de curvatura en al menos una de una o más direcciones está entre 100 mm y 20 000 mm, con mayor preferencia entre 200 mm y 10 000 mm, aún con mayor preferencia entre 300 mm y 8000 mm.

Preferentemente, el cristal recubierto es un cristal de escaparate minorista, un cristal de sala de exposición o un cristal de refrigeración.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método de fabricación de un cristal recubierto de acuerdo con el primer aspecto que comprende las siguientes etapas en secuencia:

- a) proporcionar un sustrato de vidrio transparente,
- b) depositar al menos las siguientes capas en secuencia directa o indirectamente sobre una superficie del sustrato de vidrio transparente:

- i) una capa a base de un óxido de un metal y/o una capa a base de un óxido de un metaloide, y
- ii) una capa adicional.

Preferentemente, dicha superficie del sustrato de vidrio transparente es una superficie principal del sustrato de vidrio transparente.

Dicha capa a base de un óxido de un metal, dicha capa a base un óxido de un metaloide y dicha capa adicional pueden tener cada una cualquier característica de las capas nombradas correspondientemente de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención.

Preferentemente, dicha capa a base de un óxido de un metal es una capa a base de SnO_2 , TiO_2 u óxido de aluminio, preferentemente SnO_2 , y en donde dicha capa a base de un óxido de un metaloide es una capa a base de SiO_2 u oxinitruro de silicio, preferentemente SiO_2 , y/o en donde están presentes tanto dicha capa a base de un óxido de un metal como dicha capa a base de un óxido de un metaloide, y en donde el sustrato de vidrio transparente es adyacente a la capa a base de un óxido de un metal y la capa a base de un óxido de un metaloide está adyacente a la capa adicional. Preferentemente, dicha capa a base de un óxido de un metaloide es una capa a base de SiO_2 o de oxinitruro de silicio, con mayor preferencia SiO_2 . Preferiblemente, dicha capa adicional es una capa a base de un óxido conductor transparente (TCO). Con la máxima preferencia, dicha capa adicional se basa en óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2\cdot\text{F}$).

Preferentemente, dicha capa a base de un óxido de un metal o dicha capa a base de un óxido de un metaloide se deposita directamente sobre una superficie del sustrato de vidrio transparente. Con mayor preferencia, dicha capa a base de un óxido de un metal se deposita directamente sobre una superficie del sustrato de vidrio transparente.

Preferentemente, la etapa b) i) comprende la deposición en secuencia de una capa a base de un óxido de un metal seguida de una capa a base de un óxido de un metaloide sobre una superficie del sustrato de vidrio transparente. Preferentemente, dicha capa a base de un óxido de un metaloide se deposita directamente sobre una superficie de dicha capa a base de un óxido de un metal.

Preferentemente, dicha capa adicional se deposita directamente sobre una superficie de dicha capa a base de un óxido de un metal o dicha capa a base de un óxido de un metaloide. Con mayor preferencia, dicha capa adicional se deposita directamente sobre una superficie de dicha capa a base de un óxido de un metaloide.

Preferentemente, la etapa b) i) se lleva a cabo mediante el uso de la Deposición Química de Vapor (CVD). Preferentemente, ambas etapas b) i) y b) ii) se llevan a cabo mediante el uso de CVD. Preferentemente, la etapa b) i) se lleva a cabo mediante el uso de CVD, preferentemente en donde ambas etapas b) i) y b) ii) se llevan a cabo mediante el uso de CVD, y/o en donde la etapa b) i) se lleva a cabo cuando el sustrato de vidrio transparente está a una temperatura de al menos 690 °C, preferentemente al menos 715 °C, con mayor preferencia al menos 725 °C, con la máxima preferencia al menos 730 °C. En algunas realizaciones alternativas, puede ser ventajoso que la etapa b) ii) se lleve a cabo mediante el uso de la deposición física de vapor (PVD).

La CVD puede llevarse a cabo junto con la fabricación del sustrato de vidrio transparente. En una realización, el sustrato de vidrio transparente puede formarse al utilizar el conocido proceso de fabricación de vidrio flotado. En esta realización, el sustrato de vidrio transparente también puede denominarse cinta de vidrio. Convenientemente, la CVD puede llevarse a cabo, o bien, en el baño de flotación, en el horno o en el espacio vacío del horno. El método preferido de CVD es CVD a presión atmosférica (por ejemplo, CVD en línea como se realiza durante el proceso de vidrio flotado). Sin embargo, se apreciará que el proceso de CVD puede utilizarse aparte del proceso de fabricación de vidrio flotado o mucho después de la formación y el corte de la cinta de vidrio.

La CVD puede llevarse a cabo preferentemente cuando el sustrato de vidrio transparente está a una temperatura en el intervalo de 450 °C a 800 °C, con mayor preferencia cuando el sustrato de vidrio transparente está a una

temperatura en el intervalo de 550 °C a 750 °C. Depositar un recubrimiento de CVD cuando el sustrato de vidrio transparente se encuentra a estas temperaturas preferidas proporciona una mayor cristalinidad del recubrimiento, lo que puede mejorar la capacidad de endurecimiento (resistencia al tratamiento térmico).

5 Preferentemente, la etapa b) i) se lleva a cabo cuando el sustrato de vidrio transparente está a una temperatura de al menos 690 °C, con mayor preferencia al menos 715 °C, aún con mayor preferencia al menos 725 °C, con la máxima preferencia al menos 730 °C, pero preferentemente a lo máximo 790 °C, con mayor preferencia a lo máximo 760 °C, aún con mayor preferencia a lo máximo 750 °C, con la máxima preferencia a lo máximo 745 °C. Preferentemente dicha deposición de la capa a base de un óxido de un metal en la etapa b) i) se lleva a cabo
10 cuando el sustrato de vidrio transparente está a una temperatura de al menos 690 °C, con mayor preferencia al menos 715 °C, aún con mayor preferencia al menos 725 °C, con la máxima preferencia al menos 730 °C, pero preferentemente a lo máximo 790 °C, con mayor preferencia a lo máximo 760 °C, aún con mayor preferencia a lo máximo 750 °C, con la máxima preferencia a lo máximo 745 °C.

15 En algunas realizaciones preferidas la deposición de la capa a base de un óxido de un metaloide en la etapa b) i) se lleva a cabo cuando el sustrato de vidrio transparente está a una temperatura de al menos 650 °C, con mayor preferencia al menos 680 °C, aún con mayor preferencia al menos 690 °C, con la máxima preferencia al menos 695 °C, pero preferentemente a lo máximo 750 °C, con mayor preferencia a lo máximo 730 °C, aún con mayor preferencia a lo máximo 720 °C, con la máxima preferencia a lo máximo 710 °C.

20 Preferentemente, la deposición de la capa adicional en la etapa b) ii) se lleva a cabo cuando el sustrato de vidrio transparente está a una temperatura de al menos 600 °C, con mayor preferencia al menos 620 °C, aún con mayor preferencia al menos 630 °C, con la máxima preferencia al menos 640 °C, pero preferentemente a lo máximo 720 °C, con mayor preferencia a lo máximo 700 °C, aún con mayor preferencia a lo máximo 680 °C, con la máxima preferencia a lo máximo 650 °C.
25

En ciertas realizaciones, el proceso de CVD es un proceso dinámico en el que el sustrato de vidrio transparente se mueve en el momento del grabado o del recubrimiento. Preferentemente, el sustrato de vidrio transparente se mueve a una velocidad predeterminada de, por ejemplo, mayor que 3 m/min durante la etapa b) i) y/o la etapa b) ii).
30 Con mayor preferencia, el sustrato de vidrio transparente se mueve a una velocidad de entre 3 m/min y 20 m/min durante la etapa b) i) y/o la etapa b) ii).

Como se detalló anteriormente, preferentemente la CVD puede llevarse a cabo durante el proceso de producción de vidrio flotado sustancialmente a presión atmosférica. Alternativamente, la CVD puede llevarse a cabo mediante el
35 uso de la CVD de baja presión o CVD de ultra alto vacío. La CVD puede llevarse a cabo mediante el uso de la CVD asistida por aerosol o CVD por inyección directa de líquido. Además, la CVD puede llevarse a cabo mediante el uso de la CVD asistida por plasma de microondas, CVD mejorada con plasma, CVD mejorada con plasma remoto, CVD de capa atómica, CVD de combustión (pirólisis de llama), CVD de alambre caliente, CVD metalorgánica, CVD térmica rápida, fase de vapor epitaxia, o CVD fotoiniciada. El sustrato de vidrio normalmente se cortará en láminas después de la deposición de cualquier recubrimiento de CVD en la etapa b) i) y/o la etapa b) ii) (y antes de la deposición de cualquier recubrimiento de PVD) para su almacenamiento o transporte conveniente desde la instalación de producción del vidrio flotado a una instalación de deposición al vacío.
40

La CVD puede comprender además la formación de una o más mezclas gaseosas. Como apreciarán los expertos en la técnica, los compuestos precursores adecuados para su uso en la mezcla gaseosa deberían ser adecuados para su uso en un proceso de CVD. Tales compuestos pueden en algún momento ser líquidos o sólidos, pero son volátiles de manera que pueden vaporizarse para su uso en una mezcla gaseosa. Una vez en estado gaseoso, los compuestos precursores pueden incluirse en una corriente gaseosa y utilizarse en un proceso de CVD para llevar a cabo la etapa b) i) y/o la etapa b) ii). Para cualquier combinación particular de compuestos precursores gaseosos, las concentraciones y regímenes de flujo óptimos para lograr una velocidad de deposición y un grosor de recubrimiento particulares pueden variar.
45 50

Una mezcla gaseosa puede comprender uno o más compuestos precursores y un gas portador o diluyentes, por ejemplo, nitrógeno, aire y/o helio, preferentemente nitrógeno. Los compuestos precursores pueden mezclarse sin sufrir ignición ni reacción prematura. Por lo tanto, en ciertas realizaciones, el proceso de CVD comprende mezclar los compuestos precursores para formar una mezcla gaseosa.
55

Para la deposición de SnO₂ mediante CVD, la mezcla gaseosa comprende preferentemente dicloruro de dimetilestano (DMT), oxígeno y vapor. La misma mezcla gaseosa puede usarse para depositar SnO₂:F siempre que se añada una fuente de flúor, tal como HF o ácido trifluoroacético. Para la deposición de SiO₂ la mezcla gaseosa puede comprender silano (SiH₄), etileno (C₂H₄) y oxígeno. Para la deposición de titanio, la mezcla gaseosa puede comprender tetracloruro de titanio (TiCl₄) y acetato de etilo (EtOAc). Preferentemente, las mezclas gaseosas comprenden nitrógeno. En algunas realizaciones, la mezcla gaseosa puede comprender además helio.
60

65 En ciertas realizaciones, una o más mezclas gaseosas se suministran a través de un aparato de recubrimiento y se descargan del aparato de recubrimiento mediante la utilización de uno o más haces distribuidores de gas antes de la

deposición de las capas en las etapas b) i) y b) ii). Preferentemente, la una o más mezclas gaseosas se forman antes de ser suministradas a través del aparato de recubrimiento. Por ejemplo, los compuestos precursores pueden mezclarse en una línea de suministro conectada a una entrada del aparato de recubrimiento. En otras realizaciones, pueden formarse una o más mezclas gaseosas dentro del aparato de recubrimiento.

Una o más mezclas gaseosas pueden dirigirse hacia y a lo largo del sustrato de vidrio transparente. El uso de un aparato de recubrimiento ayuda a dirigir la mezcla gaseosa hacia y a lo largo del sustrato de vidrio transparente. Preferentemente, la mezcla gaseosa se dirige hacia y a lo largo del sustrato de vidrio transparente en un flujo laminar.

Preferentemente, el aparato de recubrimiento se extiende transversalmente a través del sustrato de vidrio transparente y se proporciona a una distancia predeterminada por encima del mismo. El aparato de recubrimiento está preferentemente localizado en, al menos, una localización predeterminada. Cuando el proceso de CVD se utiliza junto con el proceso de fabricación de vidrio flotado, el aparato de recubrimiento se proporciona preferentemente dentro de la sección del baño de flotación del mismo. Sin embargo, el aparato de recubrimiento puede proporcionarse en el horno de recocido, y/o en el espacio vacío entre el baño de flotación y el horno de recocido.

Es conveniente que una o más mezclas gaseosas se mantengan a una temperatura más abajo de la temperatura de descomposición térmica de los compuestos precursores para evitar la reacción previa antes de que la mezcla alcance la superficie del sustrato de vidrio transparente. Dentro del aparato de recubrimiento, la mezcla gaseosa se mantiene a una temperatura más abajo de la que reacciona y se suministra a una localización cercana a la superficie del sustrato de vidrio, el sustrato de vidrio está a una temperatura superior a la temperatura de reacción. Las mezclas gaseosas reaccionan en o cerca de la superficie del sustrato de vidrio para formar las capas deseadas sobre el mismo. El proceso de CVD resulta en la deposición de un recubrimiento de alta calidad sobre el sustrato de vidrio.

Preferentemente, la superficie del sustrato de vidrio transparente que se recubre es la superficie lateral del gas. Los fabricantes de vidrio recubierto normalmente prefieren depositar los recubrimientos en la superficie lateral del gas (como opuesta a la superficie lateral del estañó para el vidrio flotado) porque la deposición en la superficie lateral del gas puede mejorar las propiedades del recubrimiento.

Preferentemente, cualquier PVD utilizado en la etapa b) ii) se lleva a cabo mediante deposición por pulverización. Se prefiere particularmente que la PVD sea pulverización catódica de magnetrón, ya sea en el modo DC, en el modo pulsado, en el modo de frecuencia media o de radio o en cualquier otro modo adecuado, de manera que los objetivos metálicos o semiconductores se pulvericen 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 cualquiera de las capas del recubrimiento se mantenga bajo para lograr una alta estabilidad de la transmitancia de la luz visible y el color del cristal recubierto, particularmente durante un tratamiento térmico.

Preferentemente, el método comprende, además, después de la etapa b) ii), doblar el cristal recubierto. El cristal recubierto puede doblarse por un medio apropiado tal como una operación de doblado a presión, doblado por pandeo o formación de rodillos. Preferentemente, el cristal recubierto se dobla de manera que dichas capas depositadas sobre una superficie del sustrato de vidrio transparente se sitúan en un lado cóncavo del cristal recubierto doblado. Como alternativa o adicionalmente, el método comprende además endurecer el cristal hasta cierto punto por cualquier medio adecuado tal como un proceso de endurecimiento térmico y/o químico.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona el uso del cristal recubierto de acuerdo con el primer aspecto como un cristal de escaparate minorista, un cristal de sala de exposición o un cristal de refrigeración.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un cristal recubierto que consiste en las siguientes capas:

- un sustrato de vidrio transparente, y
- una capa base a base de un óxido de un metal o a base de un óxido de un metaloide,
- en donde dicha capa base comprende una superficie que tiene una altura media aritmética del valor superficial, S_a , de al menos 4,0 nm cuando se prueba de acuerdo con la norma ISO 25178-2:2012.

El cristal recubierto del cuarto aspecto es un producto intermedio en la formación del cristal recubierto del primer aspecto.

Preferentemente, dicha capa base comprende una superficie que tiene una altura media aritmética del valor superficial, S_a , de al menos 4,5 nm, con mayor preferencia al menos 5,0 nm, aún con mayor preferencia al menos

5,5 nm, aún con mayor preferencia al menos 6,0 nm, con la máxima preferencia al menos 6,5 nm, pero preferentemente a lo máximo 20 nm, con mayor preferencia a lo máximo 15 nm, aún con mayor preferencia a lo máximo 13 nm, con la máxima preferencia a lo máximo 11 nm. Se da una indicación de la rugosidad de una superficie y se mide de acuerdo con la norma ISO 25178-2:2012 Especificaciones geométricas del producto (GPS) - Textura superficial: Areal - Parte 2: Términos, definiciones y parámetros de textura superficial.

Preferentemente, el cristal recubierto exhibe un valor de turbidez promedio de al menos 0,47 %, con mayor preferencia al menos 0,5 %, con mayor preferencia al menos 0,6 %, aún con mayor preferencia al menos 0,7 %, con la máxima preferencia al menos 0,8 %, pero preferentemente a lo máximo 3,0 %, con mayor preferencia a lo máximo 2,0 %, aún con mayor preferencia a lo máximo 1,5 %, con la máxima preferencia a lo máximo 1,3 % cuando se prueba de acuerdo con la norma ASTM D1003-13.

De acuerdo con un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona un cristal recubierto que comprende al menos las siguientes capas en secuencia:

un sustrato de vidrio transparente,
una capa a base de un óxido de un metal y/o una capa a base de un óxido de un metaloide, y
una capa adicional,
en donde, o bien, dicha capa a base de un óxido de un metal o dicha capa a base de un óxido de un metaloide es adyacente a dicho sustrato de vidrio transparente,
en donde el cristal recubierto comprende una capa más exterior (es decir, una capa que está más alejada del sustrato de vidrio transparente) en donde dicha capa más exterior comprende una superficie que tiene una altura media aritmética del valor superficial, Sa, de al menos 15,5 nm cuando se prueba de acuerdo con la norma ISO 25178-2:2012, y
en donde el cristal recubierto exhibe un valor de turbidez promedio de al menos 0,47 % cuando se prueba de acuerdo con la norma ASTM D1003-13.

Sorprendentemente, se ha descubierto que el cristal recubierto de acuerdo con el quinto aspecto presenta incidencias reducidas de fallos cohesivos dentro del recubrimiento tras las operaciones de doblado térmico y/o endurecimiento en comparación con los cristales recubiertos conocidos.

Preferentemente, dicha capa más exterior comprende una superficie que tiene una altura media aritmética del valor superficial, Sa, de al menos 16,0 nm, pero preferentemente a lo máximo 45 nm, con mayor preferencia a lo máximo 30 nm, aún con mayor preferencia a lo máximo 25 nm, con la máxima preferencia a lo máximo 21 nm. Una superficie más rugosa parece beneficiosa para reducir la incidencia de falla cohesiva dentro del recubrimiento en las operaciones de doblado térmico y/o endurecimiento. Preferentemente, dicha capa más exterior es dicha capa adicional.

De acuerdo con un sexto aspecto de la presente invención, se proporciona un cristal recubierto que comprende al menos las siguientes capas en secuencia:

un sustrato de vidrio transparente,
una capa a base de un óxido de un metal y/o una capa a base de un óxido de un metaloide, y
una capa adicional,
en donde, o bien, dicha capa a base de un óxido de un metal o dicha capa a base de un óxido de un metaloide es adyacente a dicho sustrato de vidrio transparente,
en donde al menos una porción de dicha capa que es adyacente a dicho sustrato de vidrio transparente tiene un grosor de al menos 35 nm, y
en donde el cristal recubierto exhibe un valor de turbidez promedio de al menos 0,47 % cuando se prueba de acuerdo con la norma ASTM D1003-13.

Cualquier invención descrita en la presente descripción puede combinarse con cualquier característica de cualquier otra invención descrita en la presente descripción *mutatis mutandis*.

Se apreciará que las características opcionales aplicables a un aspecto de la invención pueden usarse en cualquier combinación, y en cualquier número. Además, también pueden usarse con cualquiera de los otros aspectos de la invención en cualquier combinación y en cualquier número. Esto incluye, pero no se limita a, las reivindicaciones dependientes de cualquier reivindicación que se use como reivindicación dependiente de cualquier otra reivindicación en las reivindicaciones de esta solicitud.

Se dirige la atención del lector a todos los artículos y documentos que se presenten simultáneamente con o antes de esta memoria descriptiva en relación con esta solicitud y que estén abiertos a la inspección pública con esta memoria descriptiva, y el contenido de todos esos artículos y documentos se incorpora en la presente descripción por referencia.

Todas las características descritas en esta memoria descriptiva (que incluye cualquiera de las reivindicaciones, el resumen y los dibujos adjuntos), y/o todas las etapas de cualquier método o proceso así descrito, pueden combinarse en cualquier combinación, excepto las combinaciones donde al menos algunas de dichas características y/o etapas son mutuamente excluyentes.

Cada característica descrita en esta memoria descriptiva (que incluye las reivindicaciones, el resumen y los dibujos adjuntos) puede ser reemplazada por características alternativas que tengan el mismo propósito, equivalente o similar, a menos que se indique expresamente de cualquier otra manera. Por lo tanto, a menos que se indique expresamente de cualquier otra manera, cada característica descrita es solo un ejemplo de una serie genérica de características equivalentes o similares.

La invención se describirá ahora adicionalmente mediante las siguientes realizaciones específicas, que se proporcionan a modo de ilustración y no de limitación, con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

- La Figura 1 es una vista esquemática, en sección transversal, de un cristal recubierto de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención;
- La Figura 2 es una vista esquemática, en sección transversal, de un cristal recubierto doblado de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención;
- La Figura 3 es una vista en planta esquemática del cristal recubierto doblado que se muestra en La Figura 2;
- La Figura 4 es una vista esquemática, en sección vertical, de una instalación para practicar el proceso de vidrio flotado que incorpora varios aparatos de CVD para fabricar un cristal recubierto de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención;
- La Figura 5 es una fotografía del cristal recubierto del Ejemplo Comparativo 1 que se ha doblado y se ha probado su resistencia a la humedad;
- La Figura 6 es una fotografía del cristal recubierto del Ejemplo 6 de la presente invención que se ha doblado y se ha probado su resistencia a la humedad;
- La Figura 7 es una fotografía del cristal recubierto del Ejemplo Comparativo 2 que se ha doblado y se ha probado su resistencia a la humedad; y
- Las Figuras 8-12 son fotografías respectivamente de los cristales recubiertos de los Ejemplos 10-14 de la presente invención que han sido doblados y probados su resistencia a la humedad.

La Figura 1 muestra una sección transversal de un cristal recubierto 1 de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención. El cristal recubierto 1 comprende un sustrato de vidrio flotado transparente 2 que ha sido recubierto secuencialmente mediante el uso de CVD con una capa a base de SnO_2 3, una capa a base de SiO_2 4 y una capa a base de óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) 5.

La Figura 2 representa una sección transversal de un cristal recubierto doblado 6 de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención. El cristal recubierto doblado 6 tiene la misma estructura que el cristal recubierto 1 que se muestra en la Figura 1, pero el cristal recubierto doblado 6 se ha doblado subsecuentemente en un proceso de doblado a presión para lograr un ángulo recto curvo. La Figura 3 muestra que el cristal recubierto doblado 6 tiene un contorno rectangular cuando se observa en una vista en planta.

Como se discutió anteriormente, el proceso de CVD puede llevarse a cabo junto con la fabricación del sustrato de vidrio en el proceso de vidrio flotado. El proceso de vidrio flotado típicamente se lleva a cabo al utilizar una instalación de vidrio flotado como la instalación 10 representada en la Figura 4. Sin embargo, debe entenderse que la instalación de vidrio flotado 10 descrita en la presente descripción es solo ilustrativa de tales instalaciones.

Como se ilustra en la Figura 4, la instalación de vidrio flotado 10 puede comprender una sección de canal 20 a lo largo de la cual se suministra vidrio fundido 19 desde un horno de fusión a una sección del baño de flotación 11 en donde se forma el sustrato de vidrio. En esta realización, el sustrato de vidrio se denominará cinta de vidrio 8. Sin embargo, se apreciará que el sustrato de vidrio no se limita a ser una cinta de vidrio. La cinta de vidrio 8 avanza desde la sección de baño 11 a través de un horno de recocido adyacente 12 y una sección de enfriamiento 13. La sección del baño de flotación 11 incluye: una sección inferior 14 dentro de la cual está contenido un baño de estaño fundido 15, un techo 16, paredes laterales opuestas (no representadas) y paredes terminales 17. El techo 16, las paredes laterales y las paredes terminales 17 juntos definen un recinto 18, en el que se mantiene una atmósfera no oxidante para evitar la oxidación del estaño fundido 15.

Durante la operación, el vidrio fundido 19, fluye a lo largo del canal 20 debajo de una pinza reguladora 21 y hacia abajo sobre la superficie del baño de estaño 15 en cantidades controladas. En la superficie del estaño fundido, el vidrio fundido 19 se extiende lateralmente bajo las influencias de la gravedad y la tensión superficial, así como también ciertas influencias mecánicas, y avanza a través del baño de estaño 15 para formar la cinta de vidrio 8. La cinta de vidrio 8 se retira de la sección del baño 11 sobre los rodillos de extracción 22 y, a continuación, se transporta a través del horno de recocido 12 y la sección de enfriamiento 13 sobre rodillos alineados. La deposición de recubrimientos tiene lugar preferentemente en la sección del baño de flotación 11, aunque es posible que la deposición tenga lugar más adelante a lo largo de la línea de producción de vidrio, por ejemplo, en el espacio vacío 28 entre el baño de flotación 11 y el horno de recocido 12, o en el horno de recocido 12.

Como se ilustra en la Figura 4, cuatro aparatos de CVD 9, 9A, 9B, 9C se muestran dentro de la sección del baño de flotación 11. Por lo tanto, en dependencia de la frecuencia y el grosor de las capas de recubrimiento requeridas, puede ser conveniente usar algunos o todos los aparatos de CVD 9, 9A, 9B, 9C. Pueden proporcionarse uno o más aparatos de recubrimiento adicionales (no representados). Uno o más aparatos de CVD pueden ubicarse de manera alternativa o adicionalmente en el espacio vacío del horno 28. Todos los subproductos se eliminan a través de las ranuras de extracción de la estucadora y luego a través de una planta de control de la contaminación. Por ejemplo, en una realización, se forma un recubrimiento de óxido de estaño mediante el uso del aparato de CVD 9A, se forma un recubrimiento de sílice al utilizar el aparato de CVD 9, y se utilizan los aparatos adyacentes 9B y 9C para formar un recubrimiento de óxido de estaño dopado con flúor.

En la sección del baño de flotación 11 se mantiene una atmósfera no oxidante adecuada, generalmente nitrógeno o una mezcla de nitrógeno e hidrógeno en la que predomina el nitrógeno, para evitar la oxidación del estaño fundido 15 que comprende el baño de flotación. El gas de la atmósfera se admite a través de conductos 23 acoplados operativamente a un colector de distribución 24. El gas no oxidante se introduce a una velocidad suficiente para compensar las pérdidas normales y mantener una ligera presión positiva, del orden de entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente 0,01 atmósferas por encima de la presión atmosférica ambiental, para evitar la infiltración de la atmósfera exterior. Para los propósitos de describir la invención, se considera que el intervalo de presión indicado anteriormente constituye la presión atmosférica normal.

La CVD de las capas de recubrimiento se realiza generalmente a presión esencialmente atmosférica. Por lo tanto, la presión de la sección del baño de flotación 11, el horno de recocido 12 y/o en el espacio 28 entre el baño de flotación 11 y el horno de recocido 12 puede ser esencialmente la presión atmosférica. El calor para mantener el régimen de temperatura deseado en la sección del baño de flotación 11 y el recinto 18 se proporciona por calentadores radiantes 25 dentro del recinto 18. La atmósfera dentro del horno 12 es típicamente aire atmosférico, ya que la sección de enfriamiento 13, no está cerrada y, por lo tanto, la cinta de vidrio 8 está abierta a la atmósfera ambiental. La cinta de vidrio 8, subsecuentemente, se deja enfriar a temperatura ambiente. Para enfriar la cinta de vidrio 8, los ventiladores 26 en la sección de enfriamiento 13 pueden dirigir el aire ambiental contra la cinta de vidrio 8. También pueden proporcionarse calentadores (no mostrados) dentro del horno de recocido 12, para hacer que la temperatura de la cinta de vidrio 8 se reduzca gradualmente de acuerdo con un régimen predeterminado a medida que se transporta a través del mismo.

Ejemplos

Mediciones de grosor y turbidez de cristales recubiertos

Todas las deposiciones de capas se llevaron a cabo mediante el uso de CVD. Todos los Ejemplos que se muestran en la Tabla 1 más abajo se produjeron en una línea de flotación mediante el uso de un sustrato de vidrio de silicato de sodio y cal de 4 mm. Los Ejemplos Comparativos 1-3 se recubrieron a una velocidad lineal promedio de 13,3 m/min, mientras que los Ejemplos 4-6 se recubrieron a una velocidad lineal promedio de 8,3 m/min. La deposición de la capa base de SnO₂ se llevó a cabo a una temperatura de vidrio de 700 °C para los Ejemplos Comparativos 1-3 y 720 °C para los Ejemplos 4-6.

Se depositó una capa de SnO₂ sobre la superficie del vidrio mediante el uso de una sola capa con los siguientes componentes:

- gas portador N₂, O₂, dicloruro de dimetilestano, y H₂O.

Se depositó una capa de SiO₂ sobre la superficie del vidrio mediante el uso de una sola capa con los siguientes componentes:

- gas portador N₂, gas portador He, O₂, C₂H₄, y SiH₄.

Se depositó una capa de SnO₂:F sobre la superficie del vidrio mediante el uso de dos recubridores para cada uno de los Ejemplos Comparativos 1-3 y los Ejemplos 4-6 con los siguientes componentes:

- gas portador N₂, O₂, dicloruro de dimetilestano, HF, y H₂O.

Los grosores de la capa de los Ejemplos se determinaron por SEM. Los valores de turbidez de los Ejemplos se midieron de acuerdo con la norma estándar ASTM D1003-13 mediante el uso de un medidor de turbidez BYK-Gardner.

Tabla 1: Grosos de la capa y valores de turbidez para los Ejemplos Comparativos y Ejemplos de la presente invención.

Ejemplo	Grosor de la capa de SnO ₂ (nm)	Grosor de la capa de SiO ₂ (nm)	Grosor de la capa de SnO ₂ :F (nm)	Turbidez promedio (%)
Ejemplo Comparativo 1	34	22	372	0,45
Ejemplo Comparativo 2	34	22	372	0,45
Ejemplo Comparativo 3	34	22	372	0,46
Ejemplo 4	36	22	359	0,62
Ejemplo 5	36	19	325	0,56
Ejemplo 6	40	22	341	0,57

Pruebas de doblado a presión y de humedad de cristales recubiertos

A continuación, todos los Ejemplos anteriores se doblaron a presión para producir cristales recubiertos doblados con un radio de curvatura bajo (<600 mm). Cada Ejemplo se preparó para doblar mediante cortes a medida (aproximadamente 550x550 mm) y canteando los bordes cortados (para reducir su filo (por razones de seguridad), para reducir generalmente el riesgo de fractura que se origina en el borde, y/o por razones estéticas). El trabajo de cantos era un proceso de mecanizado abrasivo que implicaba rectificado y/o pulido de cantos. A continuación, se lavó el Ejemplo y se usó un horno de calentamiento para calentar cada Ejemplo desde temperatura ambiente hasta >600 °C. Con el recubrimiento en el lado cóncavo de la forma prospectiva, cada Ejemplo se dobló a presión para lograr la misma curvatura. A continuación, los Ejemplos se endurecieron mediante una etapa de enfriamiento rápido al aire.

A continuación, se probó la resistencia de los Ejemplos doblados a la humedad. Los Ejemplos doblados se expusieron a condiciones ambientales húmedas (exposición a una humedad relativa de 95 % (rh), a 40 °C, durante > 7 días) mediante el uso de un gabinete de humedad y se observó la incidencia de fallo cohesivo dentro del recubrimiento. En todos los casos, los Ejemplos Comparativos 1-3 sufrieron mayores incidencias de fallo cohesivo que los Ejemplos 4-6 de la presente invención. La Figura 5 muestra una fotografía del Ejemplo Comparativo 1 después de la prueba de humedad. Las áreas de falla cohesiva se han marcado con un bolígrafo negro y son claramente visibles como regiones más pálidas. La falla cohesiva observada generalmente ocurrió en la interfaz entre las capas de SiO₂ y SnO₂:F. Por el contrario, los Ejemplos de la presente invención exhibieron muy poca falla cohesiva dentro del recubrimiento después de la prueba de humedad, como se muestra en la fotografía del Ejemplo 6 en la Figura 6 que muestra un parche muy pequeño de falla cohesiva en la curvatura.

Análisis de Topografía Superficial de los Cristales Recubiertos

Se prepararon tres conjuntos adicionales de Ejemplos (7a-7c, 8a-8c y 9a-9c) de cristales recubiertos, para investigar la topografía superficial de las capas. Los Ejemplos 7a, 8a y 9a se recubrieron con una capa base de SnO₂ únicamente. Los Ejemplos 7b, 8b y 9b se recubrieron con una capa base de SnO₂ y una capa superior de SiO₂. Los Ejemplos 7c, 8c y 9c se recubrieron con una capa base de SnO₂, una capa intermedia de SiO₂ y una capa superior de SnO₂:F. Los Ejemplos 7a-7c, 8a-8c y 9a-9c se prepararon de la misma manera que los Ejemplos Comparativos 1-3 y los Ejemplos 4-6 (excepto que los Ejemplos 7a-b, 8a-b y 9a-b se recubrieron con menos capas antes de analizarlos). Además, la deposición de la capa base de SnO₂ se llevó a cabo a una temperatura del vidrio de 720 °C para los Ejemplos 7a-c y a una temperatura de vidrio de 735 °C para los Ejemplos 8a-c y 9a-c. También, inmediatamente antes de la deposición de la capa superior de SnO₂:F en el Ejemplo 8c, el cristal recubierto se enfrió para probar el efecto sobre la rugosidad y la turbidez.

Luego, los Ejemplos 7a-7c, 8a-8c y 9a-9c se analizaron mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y los valores de turbidez de los Ejemplos 7c, 8c y 9c se midieron de acuerdo con la norma estándar ASTM D1003-13 mediante el uso de un medidor de turbidez BYK-Gardner.

Para la AFM, se eliminó una pequeña sección (aproximadamente 4 cm²) de vidrio recubierto de cada uno de los Ejemplos. Para eliminar cualquier contaminación superficial de las superficies recubiertas, los Ejemplos se limpiaron mediante sonicación en metanol durante aproximadamente 60 segundos y se secaron con un espolvoreador de gas comprimido. Después de la limpieza, los Ejemplos se colocaron directamente en la etapa del instrumento AFM y se asegura la etapa mediante el uso del sistema de vacío interno del instrumento, en preparación para el análisis.

La microscopía de fuerza atómica es una técnica que usa un voladizo que incorpora una pequeña punta afilada (de aproximadamente 2-20 nm de radio) para medir físicamente la topografía de la superficie en el intervalo de altura de nm y en el intervalo lateral de nm a µm. Los instrumentos AFM generalmente están equipados con varios modos de operación, de los cuales los siguientes son ejemplos:

Modo de golpeo™

Este es un modo en el que el voladizo oscila en, o cerca de, su frecuencia resonante, golpeando ligeramente la superficie bajo investigación. La amplitud de oscilación del voladizo cambia con la proximidad a la superficie de la muestra, y el sistema obtiene la imagen topográfica al monitorear estos cambios. Las sondas TESPA AFM usadas para esta técnica tienen un radio de punta nominal de 8 nm.

Golpeo de fuerza máxima™ con ScanAsyst™ (PFTSA)

Una técnica de imagen en la que el voladizo AFM entra y sale del contacto con la superficie, al oscilar muy por debajo de su frecuencia de resonancia. Este modo realiza una curva de fuerza muy rápida en cada píxel de la imagen. La fuerza máxima de cada una de estas curvas se usa luego como señal de retroalimentación de imágenes, lo que proporciona un control directo de la fuerza. Esto le permite operar incluso con fuerzas inferiores que el modo de golpeo™, lo que ayuda a proteger muestras y puntas delicadas.

El *ScanAsyst*™ es una variante de PFT que utiliza algoritmos inteligentes para optimizar automáticamente todos los parámetros de imagen. Las sondas SCANASYST-AIR usadas para esta técnica tienen un radio de punta nominal de 2 nm.

Los Ejemplos se analizaron en regiones de 500 x 500 nm, 1 x 1 µm (dos veces) y 5 x 5 µm. Los escaneos de 1 x 1 µm y 5 x 5 µm se realizaron con el Dimension Icon AFM en el modo de operación Golpeo de fuerza máxima, que incorpora ScanAsyst (PFTSA). Este modo de obtención de imágenes usa una sonda que consiste en un voladizo de nitruro de silicio con una punta de silicio (radio de ~2 nm), que es más pequeña que las puntas usadas en el modo de golpeo convencional (radio de la punta ~8 nm). Los escaneos de 500 x 500 nm se realizaron mediante el uso del modo de golpeo suave. Las imágenes PFTSA se recopilaron como 'sensor de altura' y 'error de fuerza máxima' simultáneamente, mientras que las imágenes del modo de golpeo se adquirieron como 'sensor de altura' y error de amplitud'.

Análisis de los datos

Se empleó el programa NanoScope Analysis versión 1.40 para aplanar los datos sin procesar (para eliminar la inclinación de la muestra) y analizar los datos para el siguiente parámetro de rugosidad del área 3D:

- Sa - Altura media aritmética - Expresa la diferencia de altura de cada punto en comparación con la media aritmética de la superficie. Este parámetro se usa generalmente para evaluar la rugosidad de la superficie.

Se midió de acuerdo con la norma ISO 25178-2:2012 Especificaciones geométricas del producto (GPS) -- Textura superficial: Areal - Parte 2: Términos, definiciones y parámetros de textura superficial. Se tomó un promedio de los cuatro valores de Sa para cada ejemplo.

Tabla 2: Sa promedio y turbidez promedio para varios ejemplos

Sa Promedio Vidrio/SnO ₂ (nm)	Sa Promedio /SiO ₂	Sa Promedio Vidrio/SnO ₂ /SiO ₂ /SnO ₂ :F (nm)	Turbidez promedio Vidrio/SnO ₂ /SiO ₂ /SnO ₂ :F (%)
Ejemplo 7a 5,6	Ejemplo 7b 4,6	Ejemplo 7c 14,0	Ejemplo 7c 0,52
Ejemplo 8a 6,4	Ejemplo 8b 5,5	Ejemplo 8c 14,9	Ejemplo 8c 0,70
Ejemplo 9a No probado	Ejemplo 9b No probado	Ejemplo 9c 16,0	Ejemplo 9c 0,90

La Tabla 2 muestra que el Ejemplo 8a tiene una superficie de capa base más rugosa que la del Ejemplo 7a, lo que se postula que se debe a la temperatura más alta del sustrato de vidrio empleada con el Ejemplo 8a. Como se detalló anteriormente, la rugosidad de la capa base determina en gran medida la rugosidad de las capas depositadas subsecuentemente, aunque vale la pena señalar que el enfriamiento se lleva a cabo antes de la deposición de la capa superior en el ejemplo 8c, que resultó en una rugosidad menor que la obtenida sin enfriamiento con el ejemplo 9c. La Tabla 2 también muestra que existe una fuerte correlación entre la rugosidad de la pila y la turbidez que exhibe.

Pruebas adicionales de doblado a presión y humedad de cristales recubiertos

Se prepararon cinco Ejemplos adicionales (10-14) de la misma manera que los Ejemplos 4-6 detallados anteriormente. Los Ejemplos 10-14 se doblaron a presión y se sometieron a prueba de humedad de la misma manera que los Ejemplos Comparativos 1-3 y los Ejemplos 4-6 detallados anteriormente. Todos los Ejemplos 10-14 tenían una capa base de SnO₂ que tiene un grosor de al menos 35 nm.

Los valores de turbidez y Sa promedio de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 y los Ejemplos 10-14 se determinaron de la misma manera que se detalla anteriormente y se muestran en la Tabla 3 más abajo. Para los valores Sa se tomó

un promedio de los cuatro valores medidos para los tres tamaños de escaneos diferentes detallados anteriormente en relación con los Ejemplos 7a-7c, 8a-8c y 9a-9c. Los valores de Sa representan la altura media aritmética de la superficie de la capa superior de SnO₂:F para cada ejemplo.

- 5 Se asignó una calificación de falla cohesiva de 0-10 a cada ejemplo después de la prueba de humedad, con 0 representa que no hay falla cohesiva y aumenta gradualmente a 10 que representa falla cohesiva completa.

Tabla 3: Turbidez promedio, Sa promedio y calificaciones de falla cohesiva para Ejemplos Comparativos y Ejemplos de la presente invención

Ejemplo	Turbidez promedio (%)	Sa promedio (nm)	Calificación de falla cohesiva
Ejemplo Comparativo 1	0,45	12,7	9
Ejemplo Comparativo 2	0,45	13	8°
Ejemplo 10	0,66	12,8	3
Ejemplo 11	0,92	16,1	1
Ejemplo 12	1,11	17,4	1
Ejemplo 13	1,18	17,2	2
Ejemplo 14	0,62	15,8	4

Como se detalla anteriormente, la Figura 5 muestra una fotografía del Ejemplo Comparativo 1 después de la prueba de humedad. Las fotografías del Ejemplo Comparativo 2 y los Ejemplos 10-14 después de la prueba de humedad se muestran en las Figuras 7-12 respectivamente. Como se observará en la Tabla 3 y las figuras asociadas, en general, la calificación de falla cohesiva es inversamente proporcional a la turbidez promedio y la Sa promedio de la superficie de la capa superior de SnO₂:F, que por supuesto surge en gran medida de la rugosidad de la capa base de SnO₂. Si bien puede lograrse una calificación de falla cohesiva aceptable con una Sa promedio más baja, se requiere una Sa de al menos 16 nm para lograr el mejor rendimiento de falla cohesiva.

La invención no se limita a los detalles de las realizaciones anteriores. La invención se extiende a cualquier novedad o combinación novedosa de las características descritas en esta memoria descriptiva (que incluyen cualquiera de las reivindicaciones, el resumen y los dibujos adjuntos), o a cualquier novedad o combinación novedosa de las etapas de cualquier método o proceso descrito.

REIVINDICACIONES

1. Un cristal recubierto que comprende al menos las siguientes capas en secuencia:

- 5 un sustrato de vidrio transparente,
una capa a base de un óxido de un metal y/o una capa a base de un óxido de un metaloide, y
una capa adicional,
en donde, o bien, dicha capa a base de un óxido de un metal o dicha capa a base de un óxido de un
metaloide es adyacente a dicho sustrato de vidrio transparente,
10 en donde dicha capa que es adyacente a dicho sustrato de vidrio transparente comprende una superficie que,
antes de un recubrimiento de dicha superficie, tiene una altura media aritmética del valor superficial, S_a , de al
menos 4,0 nm cuando se prueba de acuerdo con la norma ISO 25178-2:2012, y
en donde el cristal recubierto exhibe un valor de turbidez promedio de al menos 0,47 % cuando se prueba de
acuerdo con la norma ASTM D1003-13.
- 15 2. El cristal recubierto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha capa a base de en un óxido de un metal
es una capa a base de en SnO_2 , TiO_2 u óxido de aluminio, preferentemente SnO_2 , y en donde dicha capa a base
de en un óxido de un metaloide es una capa a base de SiO_2 u oxinitruro de silicio, preferentemente SiO_2 , y/o en
donde están presentes tanto dicha capa a base de en un óxido de un metal como dicha capa a base de en un
20 óxido de un metaloide, y en donde el sustrato de vidrio transparente es adyacente a la capa a base de un óxido
de un metal y la capa a base de en un óxido de un metaloide es adyacente a la capa adicional.
- 25 3. El cristal recubierto de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde al menos una porción de dicha
capa que es adyacente a dicho sustrato de vidrio transparente tiene un grosor de al menos 35 nm,
preferentemente al menos 36 nm, con mayor preferencia al menos 40 nm, con la máxima preferencia al menos
45 nm.
- 30 4. El cristal recubierto de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde dicha capa adicional es una capa
a base de un óxido conductor transparente (TCO), en donde el TCO es uno o más de óxido de estaño dopado
con flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$), óxido de zinc dopado con aluminio, galio o boro (ZnO:Al , ZnO:Ga , ZnO:B), óxido de indio
dopado con estaño (ITO), estannato de cadmio, ITO:ZnO , ITO:Ti , In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (IZO), $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ti}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:M0}$,
 $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ga}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:W}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Zr}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Nb}$, $\text{In}_{2-2x}\text{M}_x\text{Sn}_x\text{O}_3$ con M que es Zn o Cu, ZnO:F , $\text{Zn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O:Ga}$, y
(Zn,Mg)O:P, ITO:Fe , $\text{SnO}_2\text{:Co}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ni}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:}(\text{Sn,Ni})$, ZnO:Mn y ZnO:Co , preferentemente óxido de estaño
35 dopado con flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$).
- 40 5. El cristal recubierto de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde dicha capa que es adyacente a
dicho sustrato de vidrio transparente comprende una superficie que, antes de un recubrimiento de dicha
superficie, tiene una altura media aritmética del valor superficial, S_a , de al menos 4,5 nm, con mayor preferencia
al menos 5,0 nm, aún con mayor preferencia al menos 5,5 nm, aún con mayor preferencia al menos 6,0 nm, con
la máxima preferencia al menos 6,5 nm.
- 45 6. El cristal recubierto de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el cristal recubierto comprende
una capa más exterior, en donde dicha capa más exterior comprende una superficie que tiene una altura media
aritmética del valor superficial, S_a , de al menos 12,5 nm, preferentemente al menos 13,5 nm, con mayor
preferencia al menos 14,5 nm, aún con mayor preferencia al menos 15,5 nm, con la máxima preferencia al
menos 16,0 nm, pero preferentemente a lo máximo 45 nm, con mayor preferencia a lo máximo 30 nm, aún con
mayor preferencia a lo máximo 25 nm, con la máxima preferencia a lo máximo 21 nm.
- 50 7. El cristal recubierto de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el cristal recubierto exhibe un
valor de turbidez promedio de al menos 0,5 %, preferentemente al menos 0,6 %, con mayor preferencia al menos
0,7 %, con la máxima preferencia al menos 0,8 % cuando se prueba de acuerdo con la norma ASTM D1003-13.
- 55 8. El cristal recubierto de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el cristal recubierto comprende,
preferentemente consiste en, al menos, las siguientes capas en secuencia:
- un sustrato de vidrio transparente,
una capa a base de un óxido de un metal que es una capa a base de SnO_2 ,
una capa a base de en un óxido de un metaloide que es una capa a base de SiO_2 , y
una capa adicional que es una capa a base de óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$),
60 en donde dicha capa que es adyacente a dicho sustrato de vidrio transparente comprende una superficie que,
antes de un recubrimiento de dicha superficie, tiene una altura media aritmética del valor superficial, S_a , de al
menos 4,5 nm cuando se prueba de acuerdo con la norma ISO 25178-2:2012, y
en donde el cristal recubierto exhibe un valor de turbidez promedio de al menos 0,50 % cuando se prueba de
acuerdo con la norma ASTM D1003-13.
- 65

9. Un método de fabricación de un cristal recubierto de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que comprende las siguientes etapas en secuencia:

a) proporcionar un sustrato de vidrio transparente,
b) depositar al menos las siguientes capas en secuencia directa o indirectamente sobre una superficie del sustrato de vidrio transparente:

i) una capa a base de un óxido de un metal y/o una capa a base de un óxido de un metaloide, y
ii) una capa adicional.

10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la etapa b) i) se lleva a cabo mediante el uso de la deposición química de vapor (CVD), preferentemente en donde ambas etapas b) i) y b) ii) se llevan a cabo mediante el uso de CVD, y/o en donde la etapa b) i) se lleva a cabo cuando el sustrato de vidrio transparente está a una temperatura de al menos 690 °C, preferentemente al menos 715 °C, con mayor preferencia al menos 725 °C, con la máxima preferencia al menos 730 °C.

11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en donde dicha deposición de la capa a base de un óxido de un metal en la etapa b) i) se lleva a cabo cuando el sustrato de vidrio transparente está a una temperatura de al menos 690 °C, preferentemente al menos 715 °C, con mayor preferencia al menos 725 °C, con la máxima preferencia al menos 730 °C, pero a lo máximo 790 °C, preferentemente a lo máximo 760 °C, con mayor preferencia a lo máximo 750 °C, con la máxima preferencia a lo máximo 745 °C.

12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde el método comprende, además, después de la etapa b) ii), doblar el cristal recubierto.

13. Uso del cristal recubierto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como un cristal de escaparate minorista, un cristal de sala de exposición o un cristal de refrigeración.

14. Un cristal recubierto que consiste en las siguientes capas:

un sustrato de vidrio transparente, y
una capa base a base de un óxido de un metal o a base de un óxido de un metaloide,
en donde dicha capa base comprende una superficie que tiene una altura media aritmética del valor superficial, S_a , de al menos 4,0 nm cuando se prueba de acuerdo con la norma ISO 25178-2:2012.

15. Un cristal recubierto que comprende al menos las siguientes capas en secuencia:

un sustrato de vidrio transparente,
una capa a base de un óxido de un metal y/o una capa a base de un óxido de un metaloide, y
una capa adicional,
en donde, o bien, dicha capa a base de un óxido de un metal o dicha capa a base de un óxido de un metaloide es adyacente a dicho sustrato de vidrio transparente,
en donde el cristal recubierto comprende una capa más exterior en donde dicha capa más exterior comprende una superficie que tiene una altura media aritmética del valor superficial, S_a , de al menos 15,5 nm cuando se prueba de acuerdo con la norma ISO 25178-2:2012, y
en donde el cristal recubierto exhibe un valor de turbidez promedio de al menos 0,47 % cuando se prueba de acuerdo con la norma ASTM D1003-13.

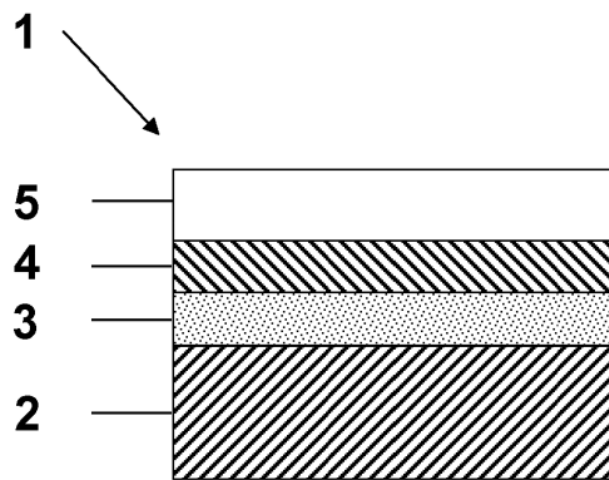


Figura 1

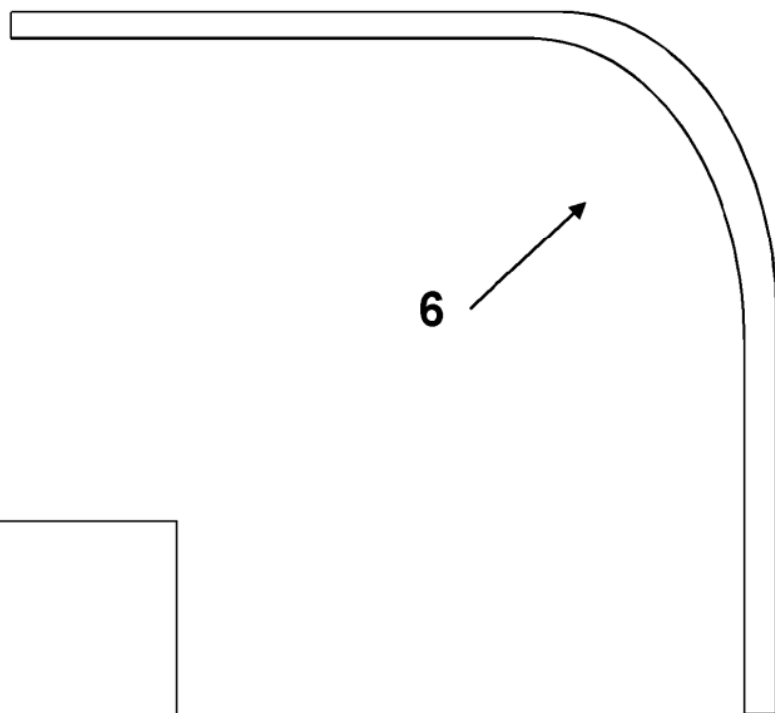
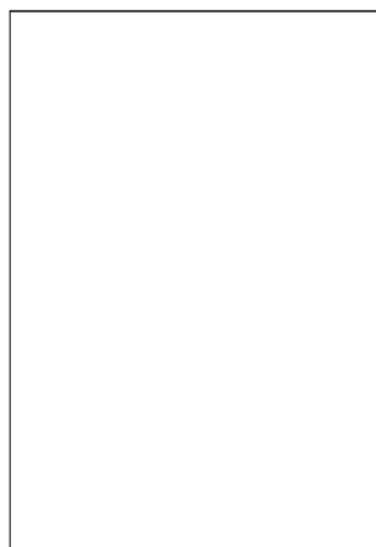


Figura 2



6

Figura 3

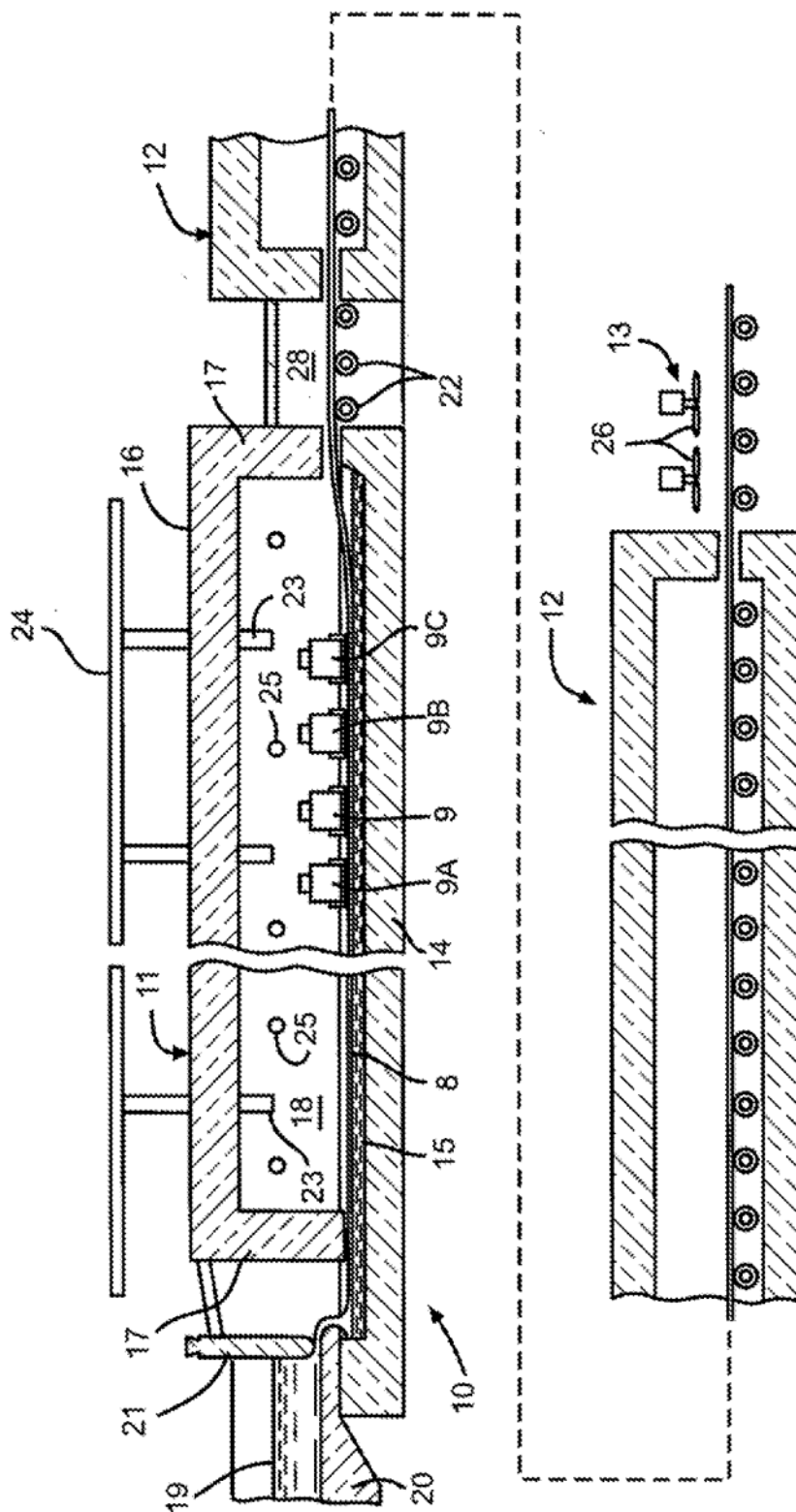


Figura 4

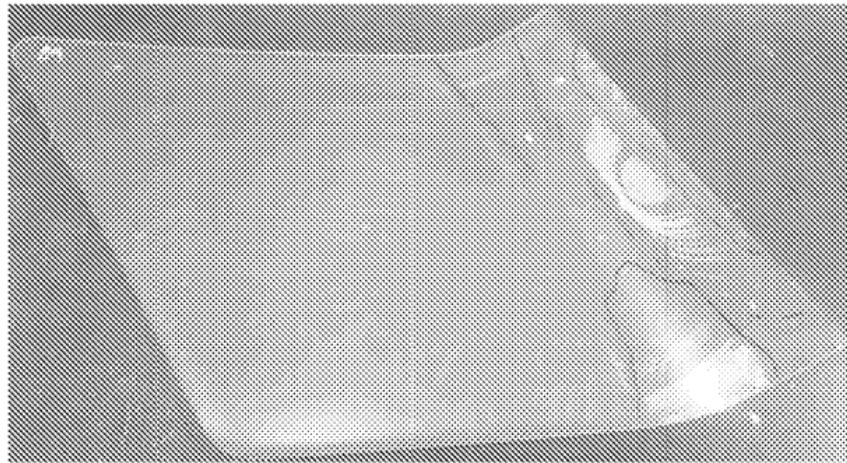


Figura 5

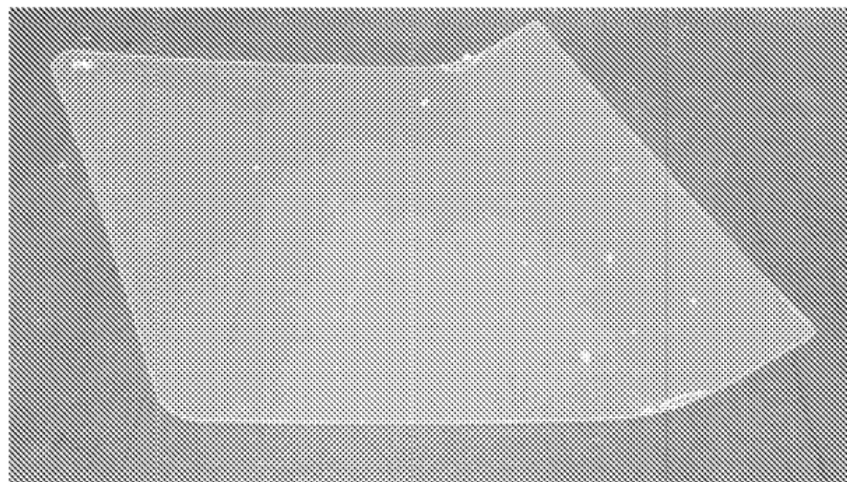


Figura 6

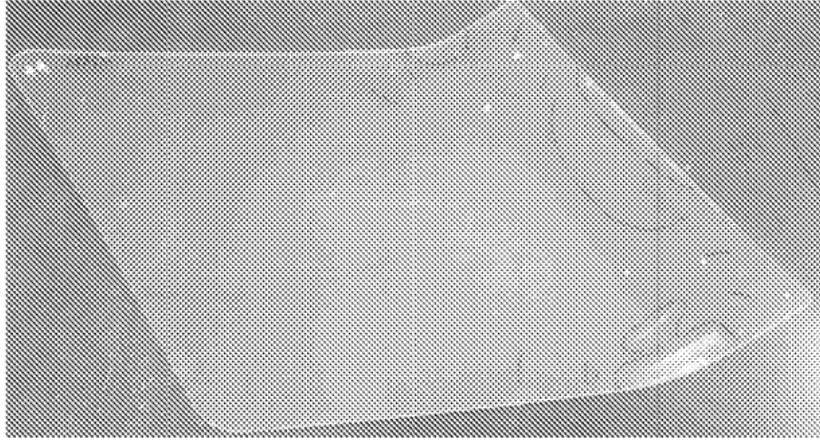


Figura 7

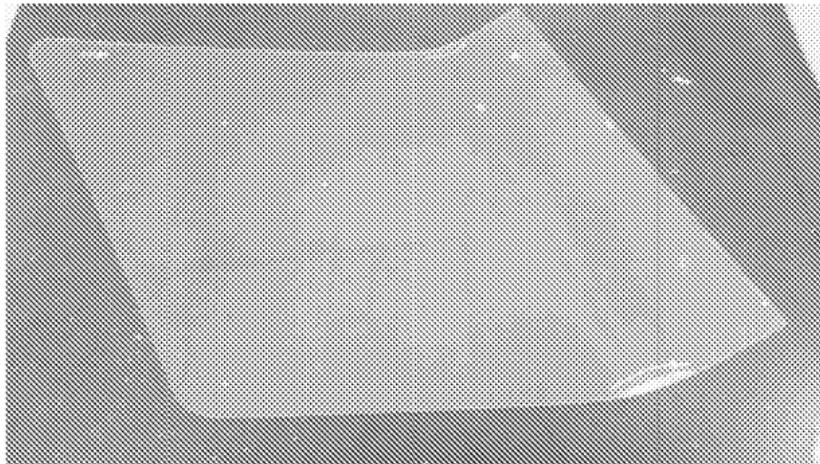


Figura 8

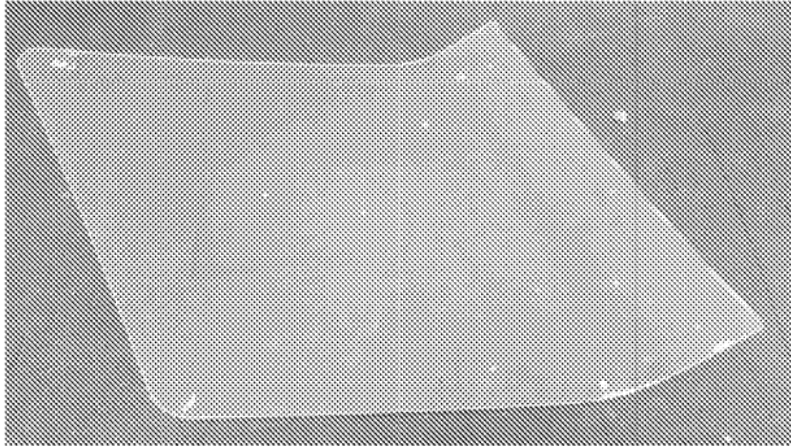


Figura 9

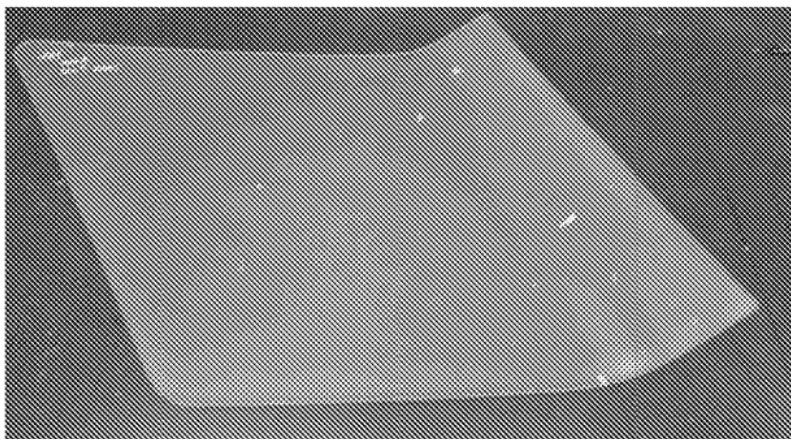


Figura 10

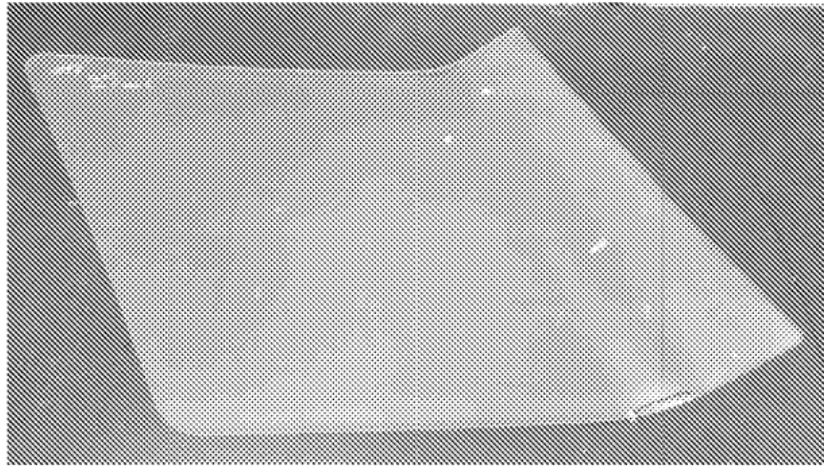


Figura 11

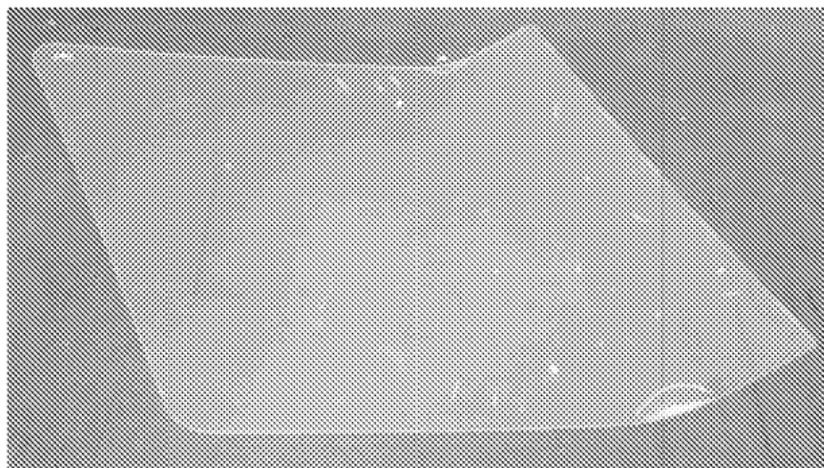


Figura 12