

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 971 321**

51 Int. Cl.:

C03C 17/36

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2017** **E 20170232 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2023** **EP 3699158**

54 Título: **Artículo revestido con capa reflectante de IR**

30 Prioridad:

06.09.2016 US 201615256872

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

04.06.2024

73 Titular/es:

GUARDIAN EUROPE S.À R.L. (50.0%)

19 rue du Puits Romain

8070 Bertrange, LU y

GUARDIAN INDUSTRIES UK LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

DISTELDORF, BERND;

DIETRICH, ANTON;

BAKER, ROBERT;

SILVESTER, STUART y

SANZ, EDUARDO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 971 321 T3

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

DESCRIPCIÓN

Artículo revestido con capa reflectante de IR

Esta invención se refiere a un artículo revestido que tiene un revestimiento de baja emisividad (baja E) que incluye una capa reflectante de infrarrojos (IR) de o que incluye un material tal como plata o similar. El revestimiento de baja emisividad está diseñado para que el artículo revestido pueda realizar uno o más de: alta transmisión visible, valores de emisividad bajos y consistentes, estabilidad térmica tras un tratamiento térmico opcional tal como templado térmico, un bajo valor de U y coloración y color y/o valores de reflectividad deseables. Los artículos revestidos del presente documento pueden usarse en el contexto de unidades de ventana de vidrio aislante (IG), o en otras aplicaciones adecuadas tales como aplicaciones de ventanas monolíticas, ventanas laminadas y/o similares.

ANTECEDENTES Y COMPENDIO DE FORMAS DE REALIZACIÓN DE EJEMPLO DE LA INVENCION

A continuación se presenta lo que puede considerarse como técnica antecedente a las presentes descripciones. La solicitud de patente de Estados Unidos US 2016/0221868 A1 se refiere a métodos de fabricación de paneles de vidrio revestidos tratables térmicamente con un revestimiento de baja emisividad y/o control solar. La solicitud de patente de Estados Unidos US 2012/0087005 A1 se refiere a películas delgadas inorgánicas depositadas sobre sustratos. La solicitud de patente de Estados Unidos US 2006/0121290 A1 propone un artículo revestido que está provisto de al menos una capa reflectante de infrarrojos. La solicitud de patente de Estados Unidos US 2011/0117300 A1 propone un revestimiento que proporciona un alto coeficiente de ganancia de calor solar y un bajo coeficiente general de transferencia de calor para atrapar y retener el calor solar.

Los artículos revestidos son conocidos en la técnica para su uso en aplicaciones de ventanas tales como unidades de ventana de vidrio aislante (IG), ventanas de vehículos, ventanas monolíticas y/o similares. En ciertos casos de ejemplo, los diseñadores de artículos revestidos se esfuerzan con frecuencia en lograr una combinación de alta transmisión visible, color deseable, baja emisividad (o emitancia), baja resistencia laminar (Rs), y/o bajos valores U en el contexto de unidades de ventana IG. La alta transmisión visible y la coloración deseada pueden permitir que los artículos revestidos se utilicen en aplicaciones donde se desean estas características, tales como en aplicaciones de IG o de ventanas de vehículos, mientras que la baja emisividad y la baja resistencia laminar permiten que dichos artículos revestidos bloqueen cantidades significativas de radiación IR para reducir, por ejemplo, el calentamiento no deseado del interior de vehículos o edificios.

Los revestimientos de baja emisividad se depositan normalmente sobre un sustrato de vidrio mediante pulverización catódica. Los valores de emisividad y/o resistencia laminar de un revestimiento o artículo revestido están determinados en gran parte por la capa o capas reflectantes de IR que normalmente están realizadas en plata o similar. Sin embargo, ha sido difícil conseguir una variación de tolerancia baja con respecto a los valores de emisividad de tales revestimientos. En otras palabras, un problema en la técnica ha sido la dificultad para lograr un valor de emisividad y/o un valor de resistencia laminar bajos deseados dentro de una pequeña variación de tolerancia dada. La variación de tolerancia ha sido mayor de lo deseado.

En vista de lo anterior, se apreciará que existe una necesidad en la técnica de un artículo revestido que incluya un revestimiento de baja emisividad que esté diseñado de manera que se pueda lograr un bajo valor de emisividad deseado dentro de un intervalo pequeño de tolerancia dado (por ejemplo, una tolerancia de más/menos 1 %). También sería deseable proporcionar un revestimiento que también logre uno o más de: alta transmisión visible, baja emisividad, estabilidad térmica tras un tratamiento térmico opcional tal como templado térmico, un bajo valor U y valores de coloración y/o reflectividad deseables.

En ciertas formas de realización de ejemplo de la presente invención, se ha descubierto sorprendentemente que la provisión de una capa de o que incluye oxinitruro de silicio y circonio en la porción dieléctrica inferior del revestimiento, entre el sustrato de vidrio y la capa reflectante de IR (por ejemplo, de plata o la similares) mejora inesperadamente la calidad de la capa reflectante de IR, permitiendo así que el artículo revestido alcance bajos valores de emisividad con bajas variaciones de tolerancia. Se ha descubierto sorprendentemente que disponer oxinitruro de silicio y circonio debajo de una capa de o que incluye estannato de zinc y debajo de una capa de o que incluye óxido de zinc, en la porción dieléctrica inferior del revestimiento, mejora la calidad de la plata y, por tanto, reduce los valores de emisividad y reduce los valores de tolerancia de la emisividad de una manera deseable. Aunque el oxinitruro de silicio y circonio no está en contacto directo con la capa reflectante de IR, todavía mejora sorprendentemente la calidad de la capa reflectante de IR superpuesta, permitiendo así que las propiedades térmicas del revestimiento se mejoren y se fabriquen de una manera más consistente. Se ha descubierto que la capa reflectante de IR crece mejor y tiene una base más suave que puede repetirse más fácilmente de forma consistente. También se ha descubierto sorprendentemente que la disposición de una capa de o que incluye óxido de titanio (por ejemplo, TiO₂) sobre el oxinitruro de silicio y circonio da como resultado inesperadamente un aumento en la transmisión visible del artículo revestido y en propiedades ópticas mejoradas, así como un aumento en la velocidad de la línea.

La invención proporciona un artículo revestido que incluye un revestimiento soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el revestimiento, alejándose del sustrato de vidrio: una capa dieléctrica que comprende oxinitruro de silicio y circonio; una capa que comprende estannato de zinc; una capa que comprende óxido de zinc situada sobre y directamente en contacto con la capa que comprende estannato de zinc; una capa reflectante de infrarrojos (IR) que comprende plata situada sobre el sustrato sobre y directamente en contacto con la capa que comprende óxido de zinc; y una capa que comprende óxido metálico situada sobre al menos la capa reflectante de IR que comprende plata; donde la capa que comprende oxinitruro de silicio y circonio contiene al menos tres veces más nitrógeno que oxígeno, y donde la relación de Zr/Si (atómico) varía de 0,30 a 0,47 en la capa que comprende oxinitruro de silicio y circonio.

En ciertas formas de realización de ejemplo de la presente invención, se proporciona una unidad de ventana IG.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIGURA 1 es una vista en sección transversal de un artículo revestido según una forma de realización de ejemplo de la presente invención.

La FIGURA 2 es una vista en sección transversal de un artículo revestido según otra forma de realización de ejemplo de la presente invención.

La FIGURA 3 es una vista en sección transversal de parte de una unidad de ventana de vidrio aislante (IG) que incluye el artículo revestido monolítico de la Fig. 1 o la Fig. 2 según una forma de realización de ejemplo de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE FORMAS DE REALIZACIÓN DE EJEMPLO DE LA INVENCION

Con referencia ahora a los dibujos en los que números de referencia similares indican partes similares en las distintas vistas.

Los artículos revestidos de este documento se pueden usar en aplicaciones tales como ventanas monolíticas, unidades de ventana IG que incluyen un artículo revestido monolítico, ventanas de vehículos y/o cualquier otra aplicación adecuada que incluya sustratos únicos o múltiples tales como sustratos de vidrio.

Ciertas formas de realización de la presente invención se refieren a un artículo revestido que tiene un revestimiento de baja emisividad (baja E) soportado por un sustrato de vidrio, incluyendo el revestimiento de baja E una capa reflectante de infrarrojos (IR) de o que incluye plata o similar. El revestimiento de baja emisividad está diseñado para que el artículo revestido pueda realizar uno o más de: alta transmisión visible, bajos valores de emisividad y consistentes, estabilidad térmica tras un tratamiento térmico opcional tal como templado térmico, un bajo valor U y valores deseables de coloración y/o de reflectividad.

En ciertas formas de realización de ejemplo de la presente invención, se ha descubierto sorprendentemente que la disposición de una capa 2 de o que incluye oxinitruro de silicio y circonio en la porción dieléctrica inferior del revestimiento 25, entre el sustrato de vidrio 1 y la capa reflectante 9 de IR (por ejemplo, de plata o similar) mejora inesperadamente la calidad de la capa reflectante 9 de IR permitiendo así que el artículo revestido alcance bajos valores de emisividad con bajas variaciones de tolerancia. En particular, se ha descubierto sorprendentemente que disponer oxinitruro de silicio y circonio 2 debajo de una capa (5 y/o 5') de o que incluye estannato de zinc y debajo de una capa (7 y/o 7') de o que incluye óxido de zinc, en la porción dieléctrica inferior del revestimiento 25, mejora la calidad de la plata y por tanto mejora la emisividad (menor) y los valores de tolerancia de emisividad (menores) como se analiza en el presente documento. Aunque el oxinitruro de silicio y circonio 2 no está en contacto directo con la capa reflectante 9 de IR, todavía mejora sorprendentemente la calidad de la capa reflectante 9 de IR superpuesta, permitiendo así mejorar y fabricar las propiedades térmicas del revestimiento de una manera más consistente. Se ha descubierto que la capa reflectante 9 de IR crece mejor y tiene una base más suave que puede repetirse más fácilmente de forma consistente. También se ha descubierto sorprendentemente que la disposición de una capa 3 de o que incluye óxido de titanio (por ejemplo, TiO₂) sobre el oxinitruro de silicio y circonio 2 da como resultado inesperadamente un aumento en la transmisión visible del artículo revestido y propiedades ópticas mejoradas, así como un aumento de la velocidad de la línea.

Los términos "tratamiento térmico" y "tratamiento térmico" como se usan en el presente documento significan calentar el artículo a una temperatura suficiente para lograr el templado térmico, la flexión térmica y/o el fortalecimiento térmico del artículo que incluye vidrio. Esta definición incluye, por ejemplo, calentar un artículo revestido en un horno u horno a una temperatura de al menos aproximadamente 580 grados C, más preferiblemente al menos aproximadamente 600 grados C, durante un período suficiente para permitir el templado, la flexión y/o el fortalecimiento térmico. En ciertos casos, el tratamiento térmico puede durar al menos unos 4 o 5 minutos. El artículo revestido puede o no tratarse térmicamente en diferentes formas de realización de la presente invención.

La Fig. 1 es una vista en sección transversal de un artículo revestido según una forma de realización de ejemplo de la presente invención. El artículo revestido incluye un sustrato de vidrio 1 (por ejemplo, un sustrato de vidrio transparente, verde, bronce o azul verdoso de aproximadamente 1,0 a 10,0 mm de espesor, más preferiblemente de aproximadamente 1,0 mm a 6,0 mm de espesor, siendo un sustrato de vidrio de ejemplo un sustrato de vidrio

transparente sustrato de aproximadamente 3,8 a 4,0 mm de espesor), y un revestimiento multicapa 25 de baja emisividad (o sistema estratificado) proporcionado sobre el sustrato 1 ya sea directa o indirectamente. Como se muestra en la Fig. 1, el revestimiento 25 incluye: capa dieléctrica 2 de o que incluye oxinitruro de silicio y circonio, capa dieléctrica 3 de o que incluye óxido de titanio (por ejemplo, TiO_2), capas dieléctricas 5 y 5' de o que incluyen estannato de zinc, capas dieléctricas 7 y 7' de o que incluyen óxido de zinc, capa reflectante 9 de IR de o que incluye plata, oro o similares, capa de contacto superior 11 de o que incluye Ni, Cr, Ni Cr, NiCrMo, o cualquier óxido de los mismos tal como un óxido de Ni Cr o un óxido de NiCrMo, capa dieléctrica 12 de o que incluye un óxido metálico tal como estannato de zinc o similar, capa dieléctrica 13 de o que incluye un óxido metálico tal como óxido de zinc o similar, capa dieléctrica 14 de o que incluye un óxido metálico tal como óxido de estaño (por ejemplo, SnO_2), estannato de zinc, o similar, capa dieléctrica 15 de o que incluye un material tal como nitrato de silicio (por ejemplo, SiN_4) y/o oxinitruro de silicio, y una capa dieléctrica opcional 16 de un material tal como óxido de circonio (por ejemplo, ZrO_2) que en ciertos casos de ejemplo puede ser una capa protectora. Se pueden proporcionar adicionalmente otras capas y/o materiales en ciertas formas de realización de ejemplo de la presente invención, y también es posible que ciertas capas se puedan eliminar o dividir en ciertos casos de ejemplo. Por ejemplo, opcionalmente se puede proporcionar una capa de o que incluye nitrato de silicio y/o oxinitruro de silicio (no mostrado) entre el sustrato de vidrio 1 y el oxinitruro de silicio y circonio 2. Además, se pueden usar otros materiales para capas particulares en lugar de los materiales mencionados antes en ciertas formas de realización de ejemplo de la presente invención.

La Fig. 2 es una vista en sección transversal de un artículo revestido según otra forma de realización de ejemplo de la presente invención. La forma de realización de la Fig. 2 tiene el mismo apilamiento de capas que la forma de realización de la Fig. 1, salvo porque las capas 5, 7' y 14 de la Fig. 1 no están presentes en la forma de realización de la Fig. 2. En la forma de realización de la Fig. 2, la capa reflectante de IR a base de plata puede ser más gruesa que en la forma de realización de la Fig. 1 en ciertos casos para dar como resultado que un artículo revestido tenga una emisividad más baja, una resistencia laminar más baja y un valor U más bajo. También es posible que la capa 15 que incluye nitrato de silicio sea más gruesa en la forma de realización de la Fig. 2, en comparación con la forma de realización de la Fig. 1, para compensar la falta de la capa 14 en la forma de realización de la Fig. 2. Estas modificaciones de ejemplo se reflejan en los ejemplos que se analizan a continuación.

En casos monolíticos, el artículo revestido incluye solo un sustrato tal como el sustrato de vidrio 1 (véanse las Figs. 1-2). Sin embargo, los artículos revestidos monolíticos de la presente invención pueden usarse, por ejemplo, en dispositivos tales como unidades de ventana IG. Normalmente, como se muestra en la Fig. 3, una unidad de ventana IG puede incluir dos sustratos de vidrio 1 y 22 espaciados, con una cámara 4 definida entre ellos. Se ilustran y describen unidades de ventana IG de ejemplo, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos números 5,770,321, 5,800,933, 6,524,714, 6,541,084 y el documento US 2003/0150711. Una unidad de ventana IG de ejemplo como se muestra en la Fig. 3 puede incluir, por ejemplo, el sustrato de vidrio revestido 1 mostrado en la Fig. 1 o en la Fig. 2 acoplado a otro sustrato de vidrio 22 mediante espaciadores, selladores o similares con una cámara 4 entre ellos. Esta cámara 4 entre los sustratos en formas de realización de unidades IG puede, en ciertos casos, rellenarse con un gas tal como argón (Ar), o una mezcla de aire y gas argón. Una unidad IG de ejemplo puede comprender un par de sustratos de vidrio sustancialmente transparentes espaciados cada uno de aproximadamente 4 mm (por ejemplo, 3,8 mm) de espesor, uno de los cuales está revestido con un revestimiento 25 en ciertos casos de ejemplo, donde la cámara 4 entre los sustratos puede variar de aproximadamente 5 a 30 mm, más preferiblemente de aproximadamente 10 a 20 mm y lo más preferiblemente aproximadamente 16 mm. En ciertos casos de ejemplo, el revestimiento 25 puede disponerse en el lado del sustrato de vidrio interior 1 que mira hacia la cámara (aunque el revestimiento puede estar en el otro sustrato en ciertas formas de realización alternativas) como se muestra en la Fig. 3, a la que a menudo se hace referencia como superficie tres de la unidad de ventana IG.

En ciertas formas de realización de unidad de IG de ejemplo de la presente invención, el revestimiento 25 está diseñado de manera que la unidad de IG resultante (por ejemplo, con, para fines de referencia, un par de sustratos de vidrio transparente 1, 22 de 3,8 mm separados por 16 mm con una mezcla de aire y gas Ar en la cámara) tiene un valor U no superior a $1,4 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$, más preferentemente no superior a $1,3 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$, a veces no superior a $1,1 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$, y a veces no superior a $1,0 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$. El valor U aquí se mide y está referenciado según norma EN 410-673_2011 - Invierno. De hecho, se prefiere que las características ópticas y térmicas analizadas en el presente documento se consigan cuando el revestimiento 25 contenga solo una capa reflectante de IR a base de plata (por ejemplo, como se muestra en las Figs. 1-2), en lugar de un apilado de capas de doble o triple capa de plata.

Como se mencionó anteriormente, se ha descubierto sorprendentemente que la disposición de una capa 2 de o que incluye oxinitruro de silicio y circonio, en combinación con el estannato de zinc y el óxido de zinc, en la porción dieléctrica inferior del revestimiento 25, entre el sustrato de vidrio 1 y el capa reflectante 9 de IR (por ejemplo, de plata o similar) mejora inesperadamente la calidad de la capa reflectante 9 de IR, permitiendo así que el artículo revestido alcance bajos valores de emisividad con variaciones de tolerancia más bajas. Por ejemplo, se puede lograr sorprendentemente un valor de emisividad bajo (por ejemplo, 4%) con una tolerancia de más/menos 1% usando oxinitruro de silicio y circonio 2 en combinación con el estannato de zinc (5 y/o 5') y óxido de zinc (7 y/o 7') entre el sustrato de vidrio 1 y la capa reflectante de IR; pero no se puede lograr una emisividad dentro de la tolerancia del 1% sin usar esta combinación de capas. Esta es una mejora sorprendente e inesperada en la técnica. Aunque el oxinitruro de silicio y circonio 2 no está directamente en contacto con la capa reflectante 9 de IR, todavía mejora sorprendentemente la calidad de la capa reflectante 9 de IR superpuesta, permitiendo así mejorar y fabricar las

propiedades térmicas del revestimiento de una manera más consistente.

Se ha descubierto que la relación nitrógeno/oxígeno en la capa 2 de oxinitruro de silicio y circonio es significativa. En particular, demasiado oxígeno en la capa 2 de oxinitruro de silicio y circonio da como resultado una tasa de pulverización catódica reducida y no parece ayudar a reducir la absorción o aumentar las transmisiones. También se ha descubierto que demasiado oxígeno en esta capa 2 produce una turbidez indeseable. Por consiguiente, en ciertas formas de realización de ejemplo de la presente invención, la capa 2 de o que incluye oxinitruro de silicio y circonio tiene una relación nitrógeno a oxígeno (relación nitrógeno/oxígeno) de al menos 3, más preferiblemente al menos 4, e incluso más preferiblemente al menos 5 (atómico). Por tanto, la capa 2 contiene al menos tres veces más N que O, más preferiblemente al menos cuatro veces más N que O, y lo más preferiblemente al menos cinco veces más N que O. Por ejemplo, en ciertas formas de realización de ejemplo de la presente invención, la capa 2 es depositada por pulverización usando un objetivo de ZrSi, que usa de aproximadamente 0,4 a 2,0, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 1,5 y lo más preferiblemente aproximadamente de 0,8 a 1,0 ml/kW de O₂ gas, y de aproximadamente 4,0 a 10,0, más preferiblemente de aproximadamente 5,0 a 8,0, y lo más preferiblemente de aproximadamente 6,0 a 7,0 ml/kW de N₂ gas. También se puede utilizar gas argón (Ar) en el proceso de pulverización catódica.

Además, también se ha descubierto que, en la capa 2 de oxinitruro de silicio y circonio, demasiado Zr da como resultado un material indeseablemente frágil y muy poco Zr hace que la capa de plata 9 no sea tan suave y degrade las cualidades del revestimiento. Se ha descubierto que se consiguen mejores resultados a este respecto cuando la capa 2 contiene más Si que Zr (% atómico). La relación Zr/Si (atómica) en la capa 2 (y en el objetivo de pulverización catódica para depositar la capa 2) es de 0,30 a 0,47, y preferiblemente de 0,35 a 0,44. Por ejemplo, se pueden usar objetivos de pulverización catódica que contengan aproximadamente un 40 % de Zr y aproximadamente un 60 % de Si para depositar por pulverización la capa 2.

La capa dieléctrica 3 puede ser de o incluye óxido de titanio en determinadas formas de realización de ejemplo de la presente invención. El óxido de titanio de la capa 3 puede, en ciertos casos de ejemplo, estar representado por TiO_x, donde x es de 1,5 a 2,5, más preferiblemente aproximadamente 2,0. El óxido de titanio puede depositarse mediante pulverización catódica o similar en diferentes formas de realización. En ciertos casos de ejemplo, la capa dieléctrica 3 puede tener un índice de refracción (n), a 550 nm, de al menos 2,0, más preferiblemente de al menos 2,1, y posiblemente de aproximadamente 2,3 a 2,6 cuando la capa es de o incluye óxido de titanio. En ciertas formas de realización de la presente invención, el espesor de la capa 3 que incluye óxido de titanio se controla para permitir que los valores de color a* y/o b* (por ejemplo, transmisivos, reflectantes del lado de la película y/o reflectantes del lado del vidrio) sean bastante neutros (es decir, cercano a cero) y/o deseable. Se pueden usar otros materiales además o en lugar del óxido de titanio en ciertos casos de ejemplo. En ciertas formas de realización alternativas, el Ti en la capa de óxido 3 se puede reemplazar con otro metal.

En formas de realización de ejemplo, las capas 5, 5' y/o 12 a base de estannato de zinc dieléctrico (por ejemplo, ZnSnO, ZnSnO₄, o similares) pueden incluir más Zn que Sn en peso. Por ejemplo, el contenido de metal de una o más de estas capas a base de estannato de zinc puede incluir de aproximadamente 51-90 % de Zn y de aproximadamente 10-49 % de Sn, más preferiblemente de aproximadamente 51-70 % de Zn y de aproximadamente 30-49 % de Sn, siendo un ejemplo aproximadamente 52 % de Zn y aproximadamente 48 % de Sn (% en peso, además del oxígeno en la capa) en ciertas formas de realización de ejemplo de la presente invención. Así, por ejemplo, las capas a base de estannato de zinc pueden depositarse por pulverización catódica usando un objetivo metálico que comprende aproximadamente 52 % de Zn y aproximadamente 48 % de Sn en ciertas formas de realización de ejemplo de la presente invención. Opcionalmente, la capa 14 a base de estannato de zinc puede estar dopada con otros metales tales como Al o similares. En determinadas formas de realización opcionales, es posible dopar el estannato de zinc (por ejemplo, ZnSnO) con otros materiales tales como Al, Zn, N o similares. Las capas a base de estannato de zinc están sustancial o sustancialmente completamente oxidadas en formas de realización preferidas de la presente invención.

Las capas 7, 7' y 13 en ciertas formas de realización de la presente invención son de o incluyen óxido de zinc (por ejemplo, ZnO). El óxido de zinc de estas capas puede contener otros materiales además de Al (por ejemplo, para formar ZnAlO_x). Por ejemplo, en ciertas formas de realización de ejemplo de la presente invención, una o más de las capas 7, 7', 13 de óxido de zinc pueden estar dopadas con aproximadamente 1 a 10 % de Al, más preferiblemente aproximadamente 1 a 5 % de Al, y lo más preferiblemente aproximadamente 1 a 4 % de Al. Las capas 7 y/o 7' de óxido de zinc, en combinación con el estannato de zinc (5 y/o 5') y el oxinitruro de silicio y circonio 2, ayudan a mejorar la calidad de la plata de la capa 9 y las características de emisividad del revestimiento 25 como se explica en el presente documento.

La capa dieléctrica 15 puede ser de o incluir nitruro de silicio en determinadas formas de realización de la presente invención. La capa 15 de nitruro de silicio puede, entre otras cosas, mejorar la tratabilidad térmica de los artículos revestidos, por ejemplo, tal como templado térmico o similares, y puede incluir o no algo de oxígeno. El nitruro de silicio de la capa 15 puede ser del tipo estequiométrico (es decir, Si₃N₄) o, de forma alternativa, del tipo rico en Si en diferentes formas de realización de la presente invención.

La capa reflectante 9 de infrarrojos (IR) es preferiblemente sustancial o totalmente metálica y/o conductora, y puede comprender o consistir esencialmente en plata (Ag), oro o cualquier otro material reflectante de IR adecuado. La capa reflectante 9 de IR ayuda a que el revestimiento tenga características de baja emisividad y/o buen control solar. Sin embargo, las capas reflectantes de IR pueden estar ligeramente oxidadas en ciertas formas de realización de la presente invención y opcionalmente pueden estar dopadas con otro material tal como Pd o similar. El revestimiento 25 contiene preferentemente solo una capa reflectante 9 de IR a base de plata en formas de realización preferidas de la presente invención.

La capa de contacto superior 11 puede ser de o incluir óxido de níquel (Ni), óxido de cromo/cromo (Cr), o un óxido de aleación de níquel tal como óxido de níquel-cromo (NiCrO_x), u otros materiales adecuados tales como Ni, Ti o un óxido de Ti, o NiTiO_x , en ciertas formas de realización de ejemplo de la presente invención. El uso de, por ejemplo, NiCrO_x en estas capas permite mejorar la durabilidad. El NiCrO_x de estas capas pueden estar totalmente oxidado en ciertas formas de realización de la presente invención (es decir, totalmente estequiométricas) o, de forma alternativa, puede estar solo parcialmente oxidado (es decir, suboxidado). En ciertos casos, la capa 11 de NiCrO_x puede estar al menos aproximadamente un 50% oxidada. Las descripciones de varios tipos de capas de contacto con grado de oxidación que pueden usarse opcionalmente se establecen en la patente de Estados Unidos no. 6,576,349. La capa de contacto 11 puede o no ser continua en diferentes formas de realización de la presente invención a lo largo de toda la capa reflectante 9 de IR subyacente.

La capa dieléctrica transparente 14 puede ser de o incluir óxido de estaño en ciertas formas de realización de ejemplo de la presente invención. Sin embargo, puede estar dopado con otros materiales determinados en otras formas de realización de ejemplo, tales como con Al o Zn en determinadas formas de realización de ejemplo alternativas.

Opcionalmente, se puede disponer una capa protectora tal como óxido de circonio (por ejemplo, ZrO_2) como capa 16 como la capa más superior del revestimiento 25. No es necesario disponer esta capa en todas las formas de realización. En cambio, la capa protectora 16 puede estar realizada en oxinitruro de silicio y circonio u oxinitruro de silicio en formas de realización alternativas de la presente invención.

También se pueden disponer otras capas debajo o encima del revestimiento ilustrado. Por tanto, mientras el sistema de capas o revestimiento está "sobre" o "soportado por" el sustrato 1 (directa o indirectamente), se pueden disponer otras capas entre ellos. Así, por ejemplo, el revestimiento de la Fig. 1 o la Fig. 2 puede considerarse "sobre" y "soportado por" el sustrato 1 incluso si están dispuestas otras capas entre la capa 2 y el sustrato 1. Además, ciertas capas de el revestimiento ilustrado pueden omitirse en ciertas formas de realización, mientras que se pueden agregar otras entre las diversas capas o las diversas capas se pueden dividir con otras capas agregadas entre las secciones divididas en otras formas de realización de la presente invención sin apartarse del espíritu general de ciertas formas de realización de la presente invención.

Aunque se pueden usar diversos espesores en diferentes formas de realización de la presente invención, los espesores y materiales de ejemplo para las respectivas capas sobre el sustrato de vidrio 1 en la forma de realización de la Fig. 1 son los siguientes, desde el sustrato de vidrio 1 hacia fuera (por ejemplo, el contenido de Al en las capas de óxido de zinc puede ser de aproximadamente 1-10 %, más preferiblemente de aproximadamente 1-3 % en ciertos casos de ejemplo):

Tabla 1 (Ejemplos de materiales/espesores; Forma de realización de la Fig. 1)

Capa	Intervalo preferido (Å)	Más preferido (Å)	Ejemplo (Å)
ZrSiO_xN_y (capa 2)	40-250 (o 20-250) Å	50-100 Å	74 Å
TiO_x (capa 3)	15-150 Å	20-60 Å	30 Å
ZnSnO (capa 5)	20-150 Å	35-70 Å	53 Å
ZnAlO_x (capa 7')	20-150 Å	30-70 Å	48 Å
ZnSnO (capa 5')	15-150 Å	25-60 Å	41 Å
ZnAlO_x (capa 7)	60-170 Å	80-140 Å	123 Å
Ag (capa 9)	50-120 Å	70-100 Å	87 Å
NiCrO_x (capa 11)	10-80 Å	20-70 Å	30 Å
ZnSnO (capa 12)	30-130 Å	50-80 Å	66 Å
ZnAlO_x (capa 13)	80-250 Å	130-240 Å	170 Å
SnO_2 (capa 14)	15-150 Å	30-80 Å	55 Å
Si_3N_4 (capa 15)	50-350 Å	80-200 Å	111 Å
ZrO_2 (capa 16)	10-60 Å	20-40 Å	30 Å

Volviendo a la forma de realización de la Fig. 2, aunque se pueden usar diversos espesores en diferentes formas de realización de la presente invención, los espesores y materiales de ejemplo para las respectivas capas sobre el sustrato de vidrio 1 en la forma de realización de la Fig. 2 son los siguientes, desde el sustrato de vidrio 1 hacia fuera (por ejemplo, el contenido de Al en las capas de óxido de zinc puede ser de aproximadamente 1-10 %, más preferiblemente de aproximadamente 1-3 % en ciertos casos de ejemplo):

Tabla 2 (Ejemplos de materiales/espesores; Forma de realización de la Fig. 2)

Tabla 2 (Ejemplos de materiales/espesores; Forma de realización de la Fig. 2)

Capa	Intervalo preferido (Å)	Más preferido (Å)	Ejemplo (Å)
ZrSiO _x N _y (capa 2)	40-250 (o 20-250) Å	50-100 Å	74 Å
TiO _x (capa 3)	15 -150 Å	20-60 Å	36 Å
ZnSnO (capa 5)	10-150 Å	15-55 Å	22Å de 31 Å
ZnAlO _x (capa 7)	60-170 Å	80-140 Å	73 Å o 88 Å
Ag (capa 9)	50-250 Å	100-220 Å	115Å o 196Å
NiCrO _x (capa 11)	10-80 Å	20-70 Å	30 Å
ZnSnO (capa 12)	30-130 Å	50-80 Å	58 Å o 64 Å
ZnAlO _x (capa 13)	80-250 Å	130-240 Å	179 Å
Si ₃ N ₄ (capa 15)	50-350 Å	80-200 Å	146 Å o 189 Å
ZrO ₂ (capa 16)	10-60 Å	20-40 Å	33 Å

En ciertas formas de realización de ejemplo de la presente invención, los artículos revestidos según las formas de realización de la Fig. 1 y/o la Fig. 2 en el presente documento pueden tener las siguientes características establecidas en la Tabla 3 cuando se miden monolíticamente o en una unidad de ventana IG, y estos valores se refieren tanto a formas de realización tratadas térmicamente como no tratadas térmicamente. Debe temerse en cuenta que E_n es la emisividad/emisividad normal.

Tabla 3: Características solares/de baja emisividad (HT o no HT)

Característica	General	Más preferido	Más preferido
R _s (ohmios/cuadrado):	<= 8,0	<= 7,0	<= 5,0
E _n :	<= 7%	<= 6%	<= 5% o <= 4%

Además, los artículos revestidos que incluyen revestimientos según las formas de realización de las Figs. 1 y 2 de la presente invención tienen las siguientes características ópticas/de color/de estabilidad térmica (por ejemplo, cuando el revestimiento o revestimientos se disponen sobre un sustrato 1 de vidrio de sílice sodocálcico transparente de 1 a 10 mm de espesor, preferiblemente de aproximadamente 4 mm de espesor, tal como 3,8 mm de espesor), como se muestra en la Tabla 4 a continuación. En la Tabla 4, todos los parámetros se miden monolíticamente. Debe tenerse en cuenta que "f" representa el lado de la película y "g" representa el lado del vidrio. Por lo tanto, R_fY es la reflectancia del lado de la película, que es la reflectancia visible medida desde el lado de la película del sustrato revestido. Y R_gY es la reflectancia del lado del vidrio, que es la reflectancia visible medida desde el lado del vidrio del sustrato revestido. Valores de reflectancia del lado de la película y valores de color reflectantes del lado de la película a_f^{*} y b_f^{*} se consideran típicamente los más importantes cuando el revestimiento 25 está dispuesto en la superficie tres de una unidad de ventana IG porque esto indica cómo se verá el exterior del edificio. Debe tenerse en cuenta que ΔE^{*} es un valor indicativo de la estabilidad térmica y, en particular, de cuánto cambian las características ópticas tras el tratamiento térmico (HT). Cuanto menor sea un valor de ΔE^{*}, menos cambiarán los valores aplicables a_f^{*}, b_f^{*} y L^{*} tras el HT (por ejemplo, templado térmico). Los bajos valores de ΔE^{*} de los revestimientos discutidos en este documento demuestran que las versiones HT y no HT de cada revestimiento coinciden sustancialmente con respecto a la coloración. Debe tenerse en cuenta que la ecuación para determinar ΔE^{*} es conocida en la técnica y se describe, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos número 8,263,227. De forma sorprendente, se ha descubierto que la combinación de estannato de zinc, óxido de zinc y oxinitruro de silicio y circonio en la apilado dieléctrico inferior reduce los valores de ΔE^{*} de una manera deseable, haciendo que los revestimientos sean más estables térmicamente.

Tabla 4: Ejemplo de características ópticas (monolíticas, HT o no HT)

Característica	General	Más preferido
T_{vis} (o TY) (III. C, 2 grados):	$\geq 75\%$	$\geq 80\%$ o $\geq 86\%$
a^*_t (III. C, 2°):	-5,0 a +1,0	-3,0 a 0,0
b^*_t (III. C, 2°):	-2,0 a +6,0	0,0 a +4,0
R_fY (III. C, 2 grados):	$\leq 18\%$	$\leq 8\%$ o $\leq 6\%$
a^*_f (III. C, 2°):	-5,0 a +8,0	-2,0 a +3,0
b^*_f (III. C, 2°):	-14,0 a +10,0	-11,0 a +1,0
ΔE^*_f :	$\leq 4,0$ o $\leq 2,0$	$\leq 1,5$
R_gY (III. C, 2 grados):	$\leq 20\%$	$\leq 8\%$
a^*_g (III. C, 2°):	-5,0 a +5,0	-2,0 a +3,0
b^*_g (III. C, 2°):	-15,0 a +10,0	-11,0 a 0
ΔE^*_g :	$\leq 2,5$ o $\leq 2,0$	$\leq 1,5$

- 5 Además, los artículos revestidos que incluyen revestimientos según las formas de realización de las Figs. 1 y 2 tienen las siguientes características ópticas cuando se dispone el artículo revestido en una unidad de ventana IG en ciertas formas de realización de ejemplo (véase la Tabla 5 a continuación). Estas medidas son con respecto, por ejemplo y con fines de referencia, al revestimiento 25 que está dispuesto en una unidad de ventana IG donde ambos sustratos de vidrio 1, 22 son sustratos de vidrio de sílice sodocálcica transparente de aproximadamente 3,8 mm de espesor, el
- 10 revestimiento 25 está en la superficie tres de la unidad IG como se muestra en la Fig. 3, y cuando la cámara entre los sustratos tiene aproximadamente 16 mm de espesor y está rellena con una mezcla de aire y gas argón. Debe tenerse en cuenta que el valor U se mide y está referenciado según norma EN 410-673 2011 - Invierno.

Tabla 5: Ejemplo de características ópticas (Unidad IG; HT o no HT)

Característica	General	Más preferido
T_{vis} (o TY) (III. C, 2 grados):	$\geq 68\%$ o $\geq 70\%$	$\geq 78\%$ o $\geq 79\%$
a^*_t (III. C, 2°):	-5,0 a +1,0	-3,0 a 0,0
b^*_t (III. C, 2°):	-2,0 a +6,0	0,0 a +4,0
$R_{fuera}Y$ (III. C, 2 grados):	$\leq 25\%$	$\leq 14\%$
a^*_{fuera} (III. C, 2°):	-5,0 a +8,0	-2,0 a +3,0
b^*_{fuera} (III. C, 2°):	-10,0 a +10,0	-7,0 a +4,0
$R_{interior}Y$ (III. C, 2 grados):	$\leq 25\%$	$\leq 14\%$
$a^*_{interior}$ (III. C, 2°):	-5,0 a +5,0	-2,0 a +3,0
$b^*_{interior}$ (III. C, 2°):	-12,0 a +10,0	-7,0 a 0
Valor U (W/(m²k)):	$\leq 1,4$ o $\leq 1,3$	$\leq 1,1$ o $\leq 1,0$

15 EJEMPLOS

- Los Ejemplos 1 a 8 se proporcionan únicamente a modo de ejemplo y no pretenden ser limitativos. Los siguientes Ejemplos 1-8 se llevaron a cabo mediante pulverización catódica para tener las capas expuestas a continuación desde el sustrato de vidrio transparente 1 hacia fuera. Se midieron monolíticamente, se trataron térmicamente y luego se midieron nuevamente. También se colocaron en unidades de ventana IG como se muestra en la Fig. 3. Las capas de
- 20 nitruro de silicio se depositaron pulverizando un objetivo de silicio (dopado con aproximadamente un 8 % de Al) en una atmósfera que incluía gas argón y nitrógeno. Los espesores de capa que aparecen a continuación en la Tabla 6 están en unidades de angstroms (Å).

Tabla 6: Apilados de capas de ejemplos

Capa	Ejemplos 1-4	Ejemplo 5	Ejemplos 6-8
ZrSiO _x N _y (capa 2)	74 Å	74 Å	74 Å
TiO _x (capa 3)	30 Å	36 Å	36 Å
ZnSnO (capa 5)	53 Å	31 Å	22 Å
ZnAlO _x (capa 7'')	48 Å	n / A	n / A
ZnSnO (capa 5')	41 Å	n / A	n / A
ZnAlO _x (capa 7)	123 Å	88 Å	73 Å
Ag (capa 9)	87 Å	115 Å	196 Å
NiCrO _x (capa 11)	30 Å	30 Å	30 Å
ZnSnO (capa 12)	66 Å	64 Å	58 Å
ZnAlO _x (capa 13)	170 Å	179 Å	179 Å
SnO ₂ (capa 14)	55 Å	n / a	n / a
Si ₃ N ₄ (capa 15)	111 Å	146 Å	189 Å
ZrO ₂ (capa 16)	30 Å	33 Å	33 Å

Medidos monolíticamente antes del templado (HT), los Ejemplos 1-8 tenían las siguientes características (recocido y no HT, monolítico) (III. C, observador a 2 grados).

5

Tabla 7: Monolítico, recocido (antes del templado)

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ex, 8
T _{vis} (o TY):	88 %	88 %	88 %	88 %	87 %	77 %	76 %	75 %
a _t :	-1,5	-1,4	-1,4	-1,5	-2,0	-3,2	-3,5	-3,2
b _t :	2,6	2,4	2,5	2,6	3,9	5,2	5,2	5,2
R _t Y:	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %	15 %	16 %	16 %
a _r :	0,2	-0,5	-0,2	-0,5	1,8	5,1	5,6	4,7
b _r :	-10,6	-9,5	-9,6	-7,6	-12,5	-12,0	-11,5	-10,7
R _g Y:	6,5 %	6,5 %	6,5 %	6 %	7 %	18 %	19 %	19,5 %
a _g :	-0,2	-0,7	-0,5	-0,4	0,7	3,2	3,7	2,9
b _g :	-10,9	-10,0	-10,1	-9,4	-12,1	-10,4	-9,9	-9,5
E _n :	5,8 %	6,0 %	6,2 %	6,6 %	4,4 %	2,7 %	2,4 %	2,6 %

Los artículos revestidos de los Ejemplos 1 a 8 se templaron térmicamente (trataron térmicamente) y luego se midieron nuevamente monolíticamente después de dicho HT y tuvieron las siguientes características (HT, monolítica) (III. C, observador a 2 grados). Debe tenerse en cuenta que el ΔE^* reflectante del lado del vidrio fue 1,1 para el Ejemplo 4, y que el ΔE^* reflectante del lado de la película fue 0,95 para el Ejemplo 4. Además, debe tenerse en cuenta que el ΔE^* reflectante del lado del vidrio fue 2,1 para el Ejemplo 5, y que el ΔE^* reflectante del lado de la película fue 1,7 para el Ejemplo 5. Además, debe tenerse en cuenta que el ΔE^* reflectante del lado del vidrio fue 2,2 para el Ejemplo 8, y que el ΔE^* reflectante del lado de la película fue 3,7 para el Ejemplo 8.

10

Tabla 8: Monolítico, tratado térmicamente (templado térmicamente)

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
T_{vis} (o TY):	90 %	90 %	90 %	90 %	89 %	79 %	78 %	77 %
$a^*_{r:}$	-1,2	-1,2	-1,1	-1,1	-1,9	-3,2	-3,5	-3,4
$b^*_{t:}$	1,9	1,8	1,8	1,9	2,9	4,2	4,0	3,7
$R_{fY:}$	5 %	5 %	6 %	5 %	6 %	16 %	17 %	18 %
$a^*_{r:}$	0,4	-0,2	-0,3	-0,8	2,8	5,2	6,0	5,5
$b^*_{t:}$	-10,8	-10,2	-9,9	-8,5	-12,0	-10,1	-9,3	-7,6
$R_{gY:}$	6,2 %	6,2 %	6,3 %	5,9 %	7 %	18 %	19 %	20 %
$a^*_{g:}$	0,5	0,0	-0,3	-0,1	2,7	4,4	3,6	4,7
$b^*_{g:}$	-10,9	-10,4	-10,1	-9,8	-12,5	-9,9	-9,4	-8,2
$E_n:$	4,3 %	4,5 %	4,7 %	4,8 %	3,4 %	1,9 %	1,8 %	1,9 %

5 Los artículos revestidos de los Ejemplos 1-8, antes de ser templados térmicamente, se colocaron en unidades de ventana IG en la superficie tres como se muestra en la Fig. 3, y las unidades de ventana IG tenían las siguientes características (III. C, observador a 2 grados). En las unidades de ventana IG, a modo de referencia, los sustratos de vidrio 1 y 22 eran transparentes y tenían un espesor de 3,8 mm, y la cámara de aire en la unidad de ventana IG tenía un espesor de 16 mm y estaba rellena de una mezcla de aire y gas argón.

Tabla 9: Unidad de ventana IG, recocida (no HT)

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
T_{vis} (o TY):	80 %	80 %	80 %	80 %	79 %	71 %	70 %	69 %
$a^*_{t:}$	-2,0	-2,0	-2,0	-2,1	-2,6	-3,7	-3,9	-3,6
$b^*_{t:}$	2,4	2,3	2,4	2,4	3,7	4,8	4,8	4,8
$R_{fY:}$	13 %	13 %	13 %	13 %	14 %	23 %	24 %	24 %
$a^*_{t:}$	-0,2	-0,5	-1,2	-1,1	-0,6	1,8	2,1	1,6
$b^*_{t:}$	-5,8	-5,2	-5,9	-5,4	-7,2	-7,9	-7,5	-7,4
$R_{gY:}$	13 %	13 %	13 %	13 %	13 %,	21 %	22 %	22 %
$a^*_{g:}$	-1,0	-1,3	-0,5	-0,5	0,5	2,9	3,3	2,7
$b^*_{g:}$	-6,5	-5,9	-5,2	-4,2	-6,9	-3,7	-8,5	-8,0
Valor de U:	1,2 %	1,2 %	1,2 %	12 %	1,2 %	1,1 %	1,0 %	1,1 %

REIVINDICACIONES

1. Un artículo revestido que incluye un revestimiento (25) soportado por un sustrato de vidrio (1), comprendiendo el revestimiento, alejándose del sustrato de vidrio:
 - una capa dieléctrica (2) que comprende oxinitruro de silicio y circonio;
 - 5 una capa (5, 5') que comprende estannato de zinc;
 - una capa (7, 7') que comprende óxido de zinc situada sobre y directamente en contacto con la capa que comprende estannato de zinc;
 - una capa reflectante (9) de infrarrojos (IR) que comprende plata situada sobre el sustrato sobre y directamente en contacto con la capa que comprende óxido de zinc; y
 - 10 una capa (12, 13, 14) que comprende óxido metálico situada sobre al menos la capa reflectante de IR que comprende plata;
 - donde la capa que comprende oxinitruro de silicio y circonio contiene al menos tres veces más nitrógeno que oxígeno, y donde una relación de Zr/Si (atómico) varía de 0,30 a 0,47 en la capa que comprende oxinitruro de silicio y circonio.
- 15 2. El artículo revestido de la reivindicación 1, donde el revestimiento contiene solo una capa reflectante de IR a base de plata.
3. El artículo revestido de cualquiera de las reivindicaciones 1-2, donde el revestimiento tiene una emisividad normal (E_n) no superior al 7%, y medido monolíticamente el artículo revestido tiene una transmisión visible de al menos el 75%.
- 20 4. El artículo revestido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la capa que comprende oxinitruro de silicio y circonio tiene un espesor de aproximadamente 40 a 250 Å.
5. El artículo revestido de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde el revestimiento tiene una emisividad normal (E_n) no superior al 6%.
- 25 6. El artículo revestido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde medido monolíticamente el artículo revestido tiene una transmisión visible de al menos el 86%.
7. El artículo revestido de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una capa protectora (16) que comprende preferiblemente cualquiera de óxido de circonio, oxinitruro de silicio de circonio u oxinitruro de silicio.
- 30 8. El artículo revestido de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la relación de Zr/Si (atómico) varía de 0,35 a 0,44 en la capa que comprende oxinitruro de silicio y circonio.
9. El artículo revestido de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el artículo revestido se trata térmicamente.
10. Una unidad de ventana IG que comprende un primer y un segundo sustrato de vidrio (1, 22) con una cámara (4) entre ellos y un revestimiento (25) de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 35 11. La unidad de ventana IG de la reivindicación 12, donde el revestimiento está dispuesto en un lado del primer o segundo sustrato de vidrio de la ventana IG que mira hacia la cámara.
12. El artículo revestido de la reivindicación 1, donde la capa que comprende oxinitruro de silicio y circonio contiene al menos cuatro veces más nitrógeno que oxígeno.
- 40 13. El artículo revestido de la reivindicación 1, donde la capa que comprende oxinitruro de silicio y circonio contiene al menos cinco veces más nitrógeno que oxígeno.

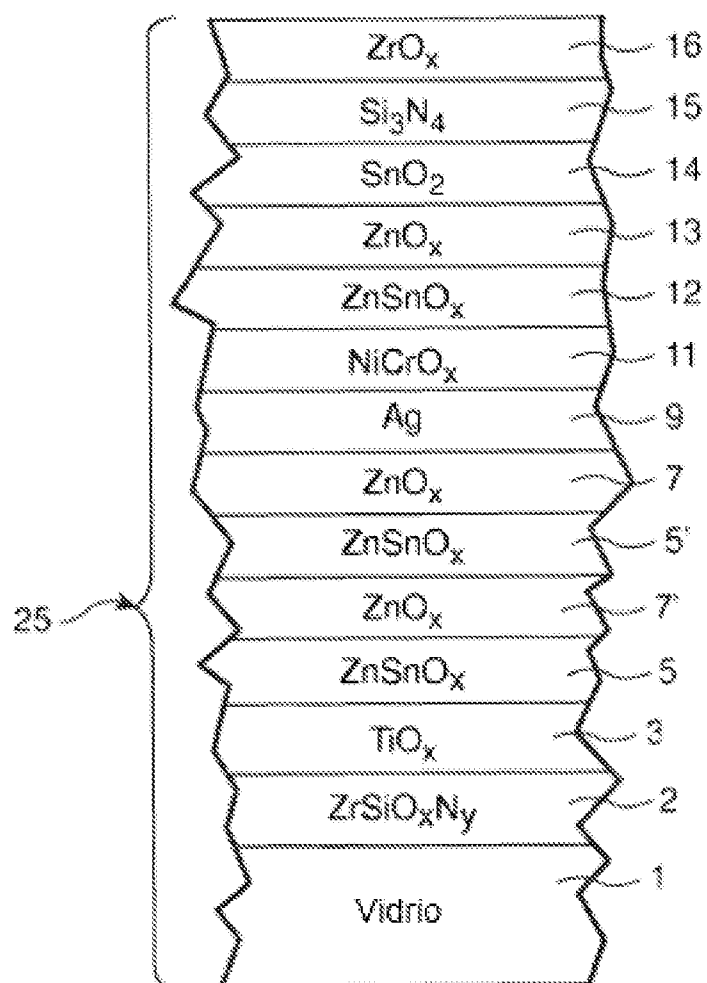


FIG. 1

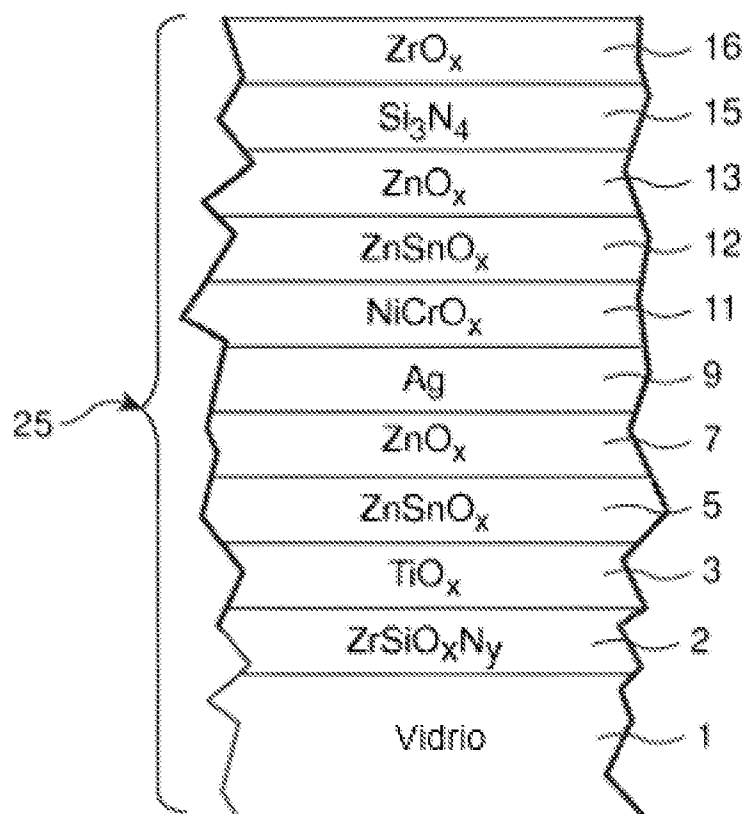


FIG. 2

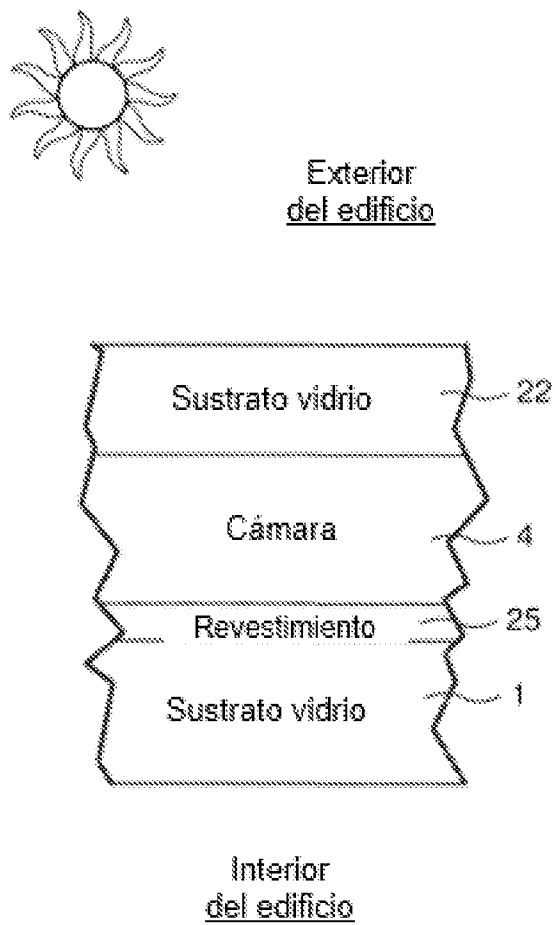


FIG. 3