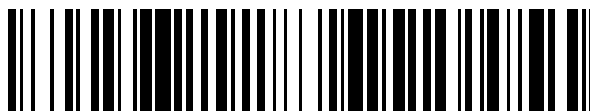


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 409 680**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/36** (2006.01)

**C03C 27/12** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2003** **E 03797022 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2013** **EP 1583722**

54 Título: **Artículo recubierto con cambio de color reducido en ángulos de visión elevados**

30 Prioridad:

**20.12.2002 US 324145**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.06.2013**

73 Titular/es:

**GUARDIAN INDUSTRIES CORP. (100.0%)  
2300 HARMON ROAD  
AUBURN HILLS, MICHIGAN 48326-1714, US**

72 Inventor/es:

**LAIRD, RONALD E.**

74 Agente/Representante:

**RIZZO, Sergio**

ES 2 409 680 T3

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

## ARTÍCULO RECUBIERTO CON CAMBIO DE COLOR REDUCIDO EN ÁNGULOS DE VISIÓN ELEVADOS

### Descripción

#### 5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

**[0001]** Las ventanas que incluyen sustratos de vidrio con recubrimientos de control solar sobre los mismos son conocidos en la técnica. Dichas ventanas pueden usarse en el contexto de ventanas arquitectónicas, ventanas de automoción, y/o similares.

**[0002]** Los usos arquitectónicos comerciales requieren a menudo que determinadas ventanas en un edificio se sometan a tratamiento térmico (HT, por sus siglas en inglés) (p.ej., revenido de forma térmica) mientras que otras no. Dado que algunos edificios requieren, de este modo, el uso tanto de ventanas con tratamiento término (HT) como sin HT, se apreciará por aquellos expertos en la técnica que algunas veces existe una necesidad en la técnica de igualar aproximadamente el color de ventanas con HT y sin HT en el mismo edificio. La correspondencia de color se entiende a menudo en términos de un ángulo de visión normal (es decir, directamente sobre el eje o ángulo de visión de 0 grados mirando recto a la ventana).

**[0003]** Sin embargo, el color a ángulos de visión elevados puede ser también importante en determinadas aplicaciones. Por ejemplo, los altos grados de determinados tipos de cambio de color con un cambio grande en el ángulo de visión resultan a menudo no deseables. Considérese el artículo recubierto sin HT convencional analizado a continuación, que ha sido vendido comercialmente por el cesionario de esta solicitud antes de la fecha de presentación del presente e incluye las capas enumeradas a continuación sobre un sustrato de vidrio procediendo desde el sustrato de vidrio hacia fuera:

Artículo revestido sin HT convencional

#### 25 **[0004]**

|    | Capa                           | Grosor          |
|----|--------------------------------|-----------------|
|    | Sustrato de vidrio             | 1-10 mm         |
|    | TiO <sub>2</sub>               | 18 nm (180Å)    |
| 30 | ZnO <sub>x</sub>               | 10 nm (100Å)    |
|    | Ag                             | 10,5 nm (105Å)  |
|    | NiCrO <sub>x</sub>             | 3 nm (30Å)      |
|    | SnO <sub>2</sub>               | 59,5 nm (595Å)  |
|    | ZnO <sub>x</sub>               | 12 nm (120Å)    |
| 35 | Ag                             | 13 nm (130 Å)   |
|    | NiCrO <sub>x</sub>             | 3 nm (30 Å)     |
|    | SnO <sub>2</sub>               | 10 nm (100 Å)   |
|    | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 19,5 nm (19 Å); |

40

**[0005]** El artículo recubierto sin HT convencional arriba mencionado tiene las siguientes características de color tanto a un ángulo de visión normal (es decir, recto a 0 grados de ángulo de visión) como a ángulos de visión (VA) más elevados como a 45 grados o 60 grados del eje (medido monolíticamente).

Tabla 1: Características de cambio de color del artículo  
arriba expuesto

| Características de color |                                     | VA 0 grados | VA 45 grados | VA 60 grados |
|--------------------------|-------------------------------------|-------------|--------------|--------------|
| 10                       | Reflectante del lado del vidrio     |             |              |              |
|                          | a*                                  | -0,7        | 2,11         | 2,9          |
|                          | b*                                  | 0,62        | 0,16         | -0,73        |
|                          | L*                                  | 26,93       | 31,39        | 44,97        |
|                          | $\Delta a^* g$                      | n/a         | 2,81         | 3,6          |
| 15                       | Reflectante del lado de la película |             |              |              |
|                          | a*                                  | -2,86       | 2,88         | 4,2          |
|                          | b*                                  | 1,43        | -0,51        | 4,2          |
|                          | L*                                  | 24,7        | 29,68        | 44,29        |

**[0006]** Puede apreciarse de lo anterior que mientras que el valor de color b\* del lado de vidrio es bastante estable con un cambio de ángulo de visión (VA) de 0 a 60 grados, el valor de color a\* del lado de vidrio sufre un cambio significativo con un cambio de ángulo de visión de 0 a 45 y/o 60 grados (es decir,  $\Delta a^*$  es alto). Desafortunadamente, puesto que  $\Delta a^* g$  (reflectante del lado de vidrio) es bastante alto con un valor de 3,6 dado un cambio de ángulo de visión (VA) de aproximadamente 60 grados, el color del artículo revestido (medido monolíticamente) se vuelve notablemente más rojo con este cambio en el ángulo de visión. En otras palabras, el valor a\* reflectante del lado de vidrio de 2,9 a un VA de 60 grados es de color rojo, mientras que el valor a\* de -0,7 a un VA de 0 grados es bastante neutro. Este cambio de color (es decir, el hacerse significativamente más rojo) con un cambio de VA de 0 a 60 grados no es deseable, especialmente si se está intentando igualar el color de forma aproximada a otro artículo recubierto que no es tan rojo a dichos ángulos de visión elevados.

**[0007]** Dicho de otro modo, el valor  $\Delta a^* g$  bastante alto de 3,6 debido a un cambio del ángulo de visión de 60 grados no es deseable. Este cambio a\* también resulta problemático para el recubrimiento descrito arriba dado que el valor a\* se aleja progresivamente de neutro (es decir, se vuelve más rojo) a medida que avanza hacia el valor de VA de 60 grados de 2,9. Aunque se han logrado valores  $\Delta a^*$  más bajos dado dicho cambio de ángulo de visión por otros en el pasado, esto no se ha logrado en el contexto de los materiales de recubrimiento mencionados arriba.

**[0008]** El cambio de color a\* reflectante del lado de vidrio no deseable del recubrimiento antes mencionado se ilustra como el recubrimiento "convencional" en la Fig. 3 (a saber, la línea con recuadros). El movimiento lateral significativo del valor a\* reflectante del lado de vidrio mostrado en la Fig. 3 no es deseable, especialmente puesto que se aleja progresivamente del neutro a medida que el ángulo de visión aumenta hasta 60 grados. El documento WO 02/04375 revela un sistema de

capas que comprende una capa base de  $\text{TiO}_2$  y dos capas de plata, que quedan entre capas de o que incluyen óxido de níquel o un óxido de aleación de níquel en forma de sándwich. Según este documento, ambas capas de plata deben quedar entre tales capas de contacto y ambas capas de contacto deben elegirse de un óxido que incluya Ni.

- 5 **[0009]** Por lo tanto, se apreciará por aquellos expertos en la técnica que existe una necesidad en la técnica de un recubrimiento que sufra menos de un cambio  $a^*$  reflectante del lado de vidrio con un cambio significativo en el ángulo de visión (p.ej., necesidad de un valor  $\Delta a^*g$  menor). Por ejemplo, puede existir una necesidad en la técnica de un recubrimiento que no se vuelva tan rojo a medida que el ángulo de visión aumenta hasta los 60 grados.

10

## BREVE RESUMEN DE LA INVENCION

- [0010]** Un objetivo de esta invención es proporcionar un artículo recubierto que experimenta un valor  $\Delta^*g$  (reflectante del lado de vidrio) de no más de 3,0 dado un cambio de ángulo de visión (VA) de aproximadamente 0 a 60 grados. En determinados modos de realización de ejemplo, este valor  $\Delta a^*g$  puede no ser superior de 2,5, incluso más preferiblemente no superior de 2,0, más preferiblemente no superior de 1,5, y algunas veces no superior de 1,0. Se destaca que los valores  $\Delta a^*g$  presentes se miden monolíticamente, aunque puedan usarse los artículos recubiertos monolíticamente o en el contexto de una unidad de ventana de vidrio de aislamiento (IG, en inglés) o similar.

- 20 **[0011]** Un objetivo de esta invención es proporcionar un artículo recubierto que experimenta un valor  $\Delta a^*g$  (reflectante del lado de vidrio) no superior a 2,0 dado un cambio de ángulo de visión (VA) de aproximadamente 0 a 45 grados. En determinados modos de realización de ejemplo, este valor  $\Delta a^*g$  puede no ser superior de 1,5, incluso más preferiblemente no superior de 1,0.

- [0012]** Otro objetivo de esta invención es proporcionar un artículo recubierto con un valor de color  $a^*$  reflectante del lado de vidrio que sea más neutro (es decir, es más cercano a 0) a un ángulo de visión de 45 y/o 60 grados, que a un ángulo de visión de 0 grados aproximadamente.

- [0013]** Sorprendentemente, se ha descubierto que uno o más de los objetivos arriba mencionados se puede lograr disminuyendo el grosor de la capa de óxido de titanio situada bajo la capa de plata inferior en el recubrimiento convencional arriba mencionado. Este adelgazamiento de la capa de óxido de titanio sorprendentemente resulta en la estabilización del valor de color  $a^*$  del lado de vidrio con el aumento significativo en el ángulo de visión.

**[0014]** Otro objetivo de este invención es cumplir uno o más de los objetivos arriba mencionados. Los objetivos anteriores se solucionan mediante un artículo recubierto según la reivindicación 1.

## 35 BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

**[0015]** La FIGURA 1 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto según un modo de realización de ejemplo de esta invención.

- [0016]** La FIGURA 2 es una vista en sección transversal del artículo recubierto de la Fig. 1 usándose como una unidad de ventana IG según un modo de realización de ejemplo de esta invención.

**[0017]** La FIGURA 3 es un gráfico de  $a^*$  frente a  $b^*$  que ilustra los valores de color del lado del vidrio con los cambios de ángulo de visión significativo para el recubrimiento convencional descrito anteriormente en comparación con los Ejemplos 1-2 de esta invención que se exponen a continuación.

5

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

**[0018]** Determinados modos de realización de ejemplo de esta invención hacen referencia a un artículo recubierto que tiene un cambio de color  $a^*$  reflectante del lado de vidrio reducido con cambios significativos en el ángulo de visión (VA). Se observa que los valores  $a^*$  reflectantes del lado de vidrio se miden aquí monolíticamente, aunque el artículo recubierto final puede ser monolítico o no (p.ej., unidad de ventana IG).

**[0019]** De forma sorprendente, se ha descubierto que al disminuir el grosor de la capa de óxido de titanio inferior ( $\text{TiO}_x$ , donde  $1 \leq x \leq 3$ , o cualquier otra estequiometría adecuada) en comparación con el grosor de 18 nm (180 Å) descrito en el recubrimiento arriba, el cambio de color  $a^*$  reflectante del lado de vidrio (es decir,  $\Delta a^*$ ) puede reducirse de forma significativa. En modos de realización de esta invención, la capa de óxido de titanio se adelgaza del grosor de 18 nm (180 Å) al que se hace referencia arriba a un grosor de 4 a 15 nm (de 40 a 150 Å), más preferiblemente de 5-12,5 nm (de 50 a 125 Å) e incluso más preferiblemente de 7,6,11 nm (de 70 a 110 Å).

**[0020]** En determinados modos de realización de ejemplo, dicho adelgazamiento de la capa de óxido de titanio permite que el artículo recubierto tenga color ( $a^*$  y/o  $b^*$ ) que sea más neutro a un ángulo de visión elevado como a 45 y/o 60 grados de la dirección del eje, que a un ángulo de visión normal (0 grados sobre el eje). Esto resulta ventajoso porque (a) el color del artículo recubierto es menos ofensivo a ángulos de visión elevados (es decir, se puede lograr un color más neutro con ángulo), y/o (b) el color desviado de la dirección del eje es más fácil de igualar aproximadamente con otros recubrimientos. En determinados modos de realización de ejemplo de esta invención, el artículo recubierto tiene un valor  $a^*$  reflectante del lado de vidrio de desde -1,5 a +1,5 (más preferiblemente desde -1,0 hasta +1,0) y un valor  $b^*$  reflectante del lado de vidrio de -1,5 a +1,5 (más preferiblemente desde -1,0 hasta +1,0) a un ángulo de visión de aproximadamente 60 grados, logrando así una coloración relativamente neutral en este ángulo de visión elevado.

**[0021]** En determinados modos de realización de ejemplo de esta invención, se ha descubierto también que el respectivo grosor de las capas reflectantes infrarrojas (IR) (p.ej., capas de Ag) pueden participar también en la estabilización de valores  $a^*$  con cambios significativos en el ángulo de visión. En particular, se ha descubierto que hacer la capa reflectante IR superior más gruesa que la capa reflectante IR inferior ayuda en este sentido.

**[0022]** El uso de la capa de óxido de titanio delgada aquí recogido para estabilizar valores  $a^*$  con cambio de ángulo de visión puede usarse para proporcionar un artículo recubierto (p.ej., sin HT) que iguala con respecto al color aproximadamente un artículo recubierto homólogo con HT como el descrito en U.S. 6.576.349 (nº de serie 091794,224), tanto en ángulos de visión normales, como en ángulos de visión superiores como a 45 y 60 grados del eje.

[0023] Determinados modos de realización de esta invención proporcionan un sistema de capas o recubrimiento bajo en E (emisividad) que puede usarse en aplicaciones como unidades de ventana con vidrios de aislamiento (IG), ventanas de vehículos, tragaluces, puertas de vidrio y similares. Los artículos recubiertos (p.ej., unidades de IG o monolíticas) según determinados modos de realización de esta invención preferiblemente tienen una alta transmisión visible de al menos 65 % (p.ej., cuando se usan sustratos de vidrio transparentes de 1,0 a 10 mm de grosor). En el contexto del ejemplo de unidades de IG, esta alta transmisión visible se acompaña de al menos uno de: (a) SHGC no superior de aproximadamente 0,45, más preferiblemente no superior de aproximadamente 0,40; (b) un valor  $\Delta a^*g$  (reflectante del lado de vidrio) bastante bajo, medido monolíticamente para el sustrato o sustratos recubiertos, dado un cambio de ángulo de visión (VA) de aproximadamente 0 a 45 o 60 grados; (c) color transmisivo relativamente neutro de forma que  $a^*$  transmisivo es desde -6,0 hasta +5,0 (más preferiblemente de -5 a -0), y  $b^*$  transmisivo es de -2,0 hasta 4,0 (más preferiblemente de 1,0 a 3,0); y/o (d) color reflectante relativamente neutro desde el exterior de la unidad de IG (es decir,  $R_g/R_{out}$ ) de forma que  $a^*$  reflectante (es decir,  $a^*g$ ) es de -5,0 a 2,0 (más preferiblemente de -3,0 a 0,5), y  $b^*$  reflectante (es decir,  $b^*g$ ) es de -7,0 a 1,0 (más preferiblemente de -5,0 a -1,0).

[0024] La Figura 1 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto según un modo de realización de ejemplo no limitativo de esta invención. El artículo recubierto incluye el sustrato 1 (p.ej., sustrato de vidrio transparente, verde, bronce o azul verdoso de aproximadamente 1,0 a 10,0 mm de grosor, más preferiblemente de aproximadamente 1,0 mm a 3,5 mm de grosor), y recubrimiento (o sistema de capas) 27 proporcionado sobre el sustrato 1 bien directa o indirectamente. El recubrimiento (o sistema de capas) 27 incluye: capa de óxido de titanio 3 (p.ej., una primera capa dieléctrica), una primera capa de contacto inferior 7 (que está en contacto con la capa 9), una primera capa reflectante infrarroja (IR) metálica y conductora 9, una primera capa de contacto superior 11 (que está en contacto con la capa 9), una segunda capa dieléctrica 13 (que puede depositarse en uno o múltiples pasos en diferentes modos de realización de esta invención), segunda capa de contacto inferior 17 (que está en contacto con la capa 19), una segunda capa reflectante IR metálica y conductora 19, una segunda capa de contacto superior 21 (que está en contacto con la capa 19), una tercera capa dieléctrica 23, y finalmente, una cuarta capa dieléctrica protectora 25. Las capas de "contacto" 7, 11, 17 y 21 están en contacto cada una al menos con una capa reflectante IR (p.ej., capa de Ag). Las capas 3-25 antes mencionadas componen el recubrimiento 27 bajo en E (es decir, baja emisividad) que se proporciona sobre un sustrato de vidrio o plástico 1.

[0025] En los modos de realización de esta invención, el grosor de la capa de óxido de titanio 3 se controla de forma que permita un valor o valores  $\Delta a^*g$  reducidos dado un cambio de ángulo de visión de aproximadamente 0 hasta 45 y/o 60 grados como se ha explicado anteriormente. En este sentido, los bajos valores  $\Delta a^*g$  aquí descritos son posibles gracias a, *inter alia*, el control del grosor de la capa de óxido de titanio 3 de forma que sea de entre 4 y 15 nm (de 40 a 150 Å), más preferiblemente de 5 a 12,5 nm (de 50 a 125 Å), e incluso más preferiblemente de 76,11 nm (de 70 a 110 Å). Sorprendentemente, este grosor reducido de la capa de óxido de titanio 3 comparado con el recubrimiento descrito arriba en la sección de Antecedentes tiende a estabilizar el valor  $a^*$  reflectante del lado de vidrio con el cambio significativo en el ángulo de visión de forma que el valor  $a^*$  no se

vuelva demasiado rojo a ángulos de visión elevados.

**[0026]** Las capas reflectantes infrarrojas (IR) 9 y 19 son preferiblemente metálicas y conductoras, y están fabricadas de o incluyen plata (Ag). Sin embargo, Ag metálica es el material de elección para las capas reflectantes IR 9 y 19 en los modos de realización de esta invención. Estas capas reflectantes IR ayudan a permitir que el recubrimiento 27 tenga baja-E y/o buenas características de control solar. La capa o capas reflectantes SIR pueden ser ligeramente oxidadas en determinados modos de realización de esta invención.

**[0027]** Las capas de contacto superiores 11 y 21 (es decir, "superior" significa las capas de contacto en la parte de arriba de las capas reflectantes IR respectivas 9,19) están fabricadas de o incluyen óxido de níquel-cromo ( $\text{NiCrO}_x$ ), en los modos de realización de esta invención. El uso de  $\text{NiCrO}_x$  para/en estas capas permite que se mejore la durabilidad, en comparación con el uso de determinados materiales diferentes (p.ej., en comparación con el óxido de zinc). Las capas de  $\text{NiCrO}_x$  11 y/o 21 pueden oxidarse completamente en determinados modos de realización de esta invención (es decir, completamente estequiométrico) o puede oxidarse al menos aproximadamente un 50% en otros modos de realización de esta invención. Se observa que las capas de contacto superiores 11 y/o 21 pueden ser continuas o no en diferentes modos de realización de esta invención, dependiendo de su(s) respectivo grosor(es). Las capas de contacto superiores 11 y/o 21 de o que incluyen  $\text{NiCrO}_x$  pueden graduarse en cuanto a oxidación o no en diferentes modos de realización de esta invención. La graduación de oxidación significa que el grado de oxidación en la(s) capa(s) cambia a lo largo del grosor de la(s) capa(s) de forma que, por ejemplo, una capa de contacto puede graduarse de forma que esté menos oxidada en la interfaz de contacto con la capa reflectante IR inmediatamente adyacente que en una parte de la capa de contacto lejana o más distante de la capa reflectante IR inmediatamente adyacente.

**[0028]** Las capas de contacto inferiores 7 y 17 ("inferior" significa las capas de contacto del lado inferior de las capas reflectantes IR 9, 19) son de o incluyen óxido de zinc (p.ej.,  $\text{ZnO}_x$ , donde x es de 0,6 a 1,2 en modos de realización diferentes, más preferiblemente x es de 0,7 a 1,0) en modos de realización preferidos, pero no limitativos, de esta invención. Por ejemplo, las capas de contacto inferior 7 y/o 11 pueden constar esencialmente de óxido de zinc en determinados modos de realización de esta invención, mientras que en otros modos de realización de esta invención las capas de contacto inferiores 7 y/o 11 pueden incluir o constar esencialmente de  $\text{ZnAlO}_x$ , donde x se fija en un valor de forma que Al% (por peso) en la capa sea de aproximadamente 0-15%, más preferiblemente de aproximadamente 0-6% y más preferiblemente de aproximadamente 1-4%. El uso de estos materiales (p.ej.,  $\text{ZnO}_x$ ,  $\text{ZnAlO}_x$  o similares) para las capas de contacto inferiores 7 y/o 17 permite que se aumente la transmisión visible del artículo recubierto resultante (en comparación con el uso de  $\text{NiCrO}_x$  en estas capas), permite que se reduzca la resistencia laminar  $R_s$  y/o emisividad, y en general permite que se mejore el rendimiento solar. En capas de contacto que incluyen  $\text{ZnO}_x$  7 y/o 17, x puede fijarse de forma que la capa sea completamente estequiométrica (p.ej.,  $\text{ZnO}$ ), o alternativamente puede fijarse en un valor de 0,4 a 0,99, más preferiblemente de 0,7 a 0,99, y más preferiblemente de 0,8 a 0,99, de forma que la capa sea más conductora (p.ej., esto puede hacerse reduciendo la cantidad de gas oxígeno y aumentando la cantidad de gas Ar usado durante el proceso

de recubrimiento por *sputter*). Además, en determinados modos de realización de esta invención, las capas 7 y/o 17 tiene un índice de refracción de 1,8 a 2,2, más preferiblemente de aproximadamente 1,9 a 2,1, de forma que, por ejemplo, las capas 3 y 7 representan claramente películas distintas y separadas.

5 **[0029]** Se ha descubierto que usando  $\text{ZnO}_x$ ,  $\text{ZnAlO}_x$  o similar para las capas de contacto inferiores 7 y/o 17, mientras se usa  $\text{NiCrO}_x$  para las capas de contacto superiores 11 y/o 21, el artículo recubierto resultante puede lograr una combinación de alta transmisión visible y reducida resistencia laminar  $R_s$ , así como una durabilidad aceptable (mecánica y/o química). El  $\text{NiCrO}_x$  altamente duradero se utiliza para las capas de contacto superiores 11 y/o 21 para fines de durabilidad, mientras que  $\text{ZnO}_x$ ,  
10  $\text{ZnAlO}_x$  de control solar o similares se utilizan para las capas de contacto inferiores 7 y/o 17 para mejorar la transmisión visible y/o otras características solares. En otras palabras, el  $\text{NiCrO}_x$  proporciona una buena durabilidad, especialmente cuando se encuentra encima de las capas de Ag, y las capas de contacto que incluyen óxido de zinc permiten que se combine una alta transmisión visible con una baja resistencia laminar  $R_s$  y/o buen rendimiento solar.

15 **[0030]** La segunda capa dieléctrica 13 actúa como una capa de acoplamiento entre las dos mitades del recubrimiento 27 y está hecha de o incluye óxido de estaño (p.ej.,  $\text{SnO}_2$  o alguna forma no estequiométrica del mismo) en determinados modos de realización de esta invención.

**[0031]** Las capas dieléctricas tercera y cuarta 23 y 25 permiten que mejore la resistencia ambiental del recubrimiento 27, y también se proporcionan para fines de color. En determinados modos de  
20 realización de ejemplo, la capa dieléctrica 23 puede ser de o incluir óxido de estaño (p.ej.,  $\text{SnO}_2$ ), aunque pueden usarse otros materiales en su lugar. La capa de recubrimiento dieléctrica 25 es de o incluye nitruro de silicio (p.ej.,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) en los modos de realización de esta invención.

La capa 23 puede omitirse en determinados modos de realización de ejemplo de esta invención.

**[0032]** Pueden proporcionarse también otras capas encima o debajo del recubrimiento 27 ilustrado.  
25 De este modo, aunque que el recubrimiento o sistema de capas 27 está "sobre" o "soportado por" el sustrato 1 (directa o indirectamente), pueden proporcionarse otras capas entre los mismos. Por lo tanto, por ejemplo, el recubrimiento 27 de la Fig. 1 puede considerarse "sobre" y "soportado por" el sustrato 1 incluso si se proporciona otra capa entre la capa 3 y el sustrato 1. Además, determinadas capas de recubrimiento 27 pueden eliminarse en determinados modos de realización, mientras que  
30 otras pueden añadirse en otros modos de realización de la invención sin salir del espíritu general de determinados modos de realización de esta invención.

**[0033]** La Figura 2 ilustra el recubrimiento o sistema de capas 27 que se utiliza sobre la superficie #2 de una unidad de ventana de IG. Los recubrimientos 27 según cualquier modo de realización aquí pueden usarse en unidades de IG como muestra la Fig. 2. Para diferenciar el "interior" de la unidad de  
35 IG del "exterior", se presenta el sol 29 de forma esquemática en el exterior. La unidad de IG incluye una hoja o lámina de vidrio exterior (es decir, sustrato 1 de la Fig. 1) y una hoja o lámina de vidrio interior 31. Estos dos sustratos de vidrio (p.ej., vidrio flotado 1-10 mm de grosor) se sellan en sus bordes periféricos mediante un sellante y/o espaciador convencional 33 y pueden proporcionarse con una tira desecante convencional (no mostrado). Las hojas pueden retenerse entonces en un marco  
40 de retención de ventana o puerta convencional. Al sellar los bordes periféricos de las láminas de

vidrio y sustituir el aire en el espacio de aislamiento (o cámara) 30 con un gas como argón, se forma una unidad de IG con alto valor de aislamiento. De forma opcional, el espacio de aislamiento 30 puede estar a una presión inferior a la presión atmosférica en determinados modos de realización alternativos (con o sin un gas en el espacio 30), aunque, por supuesto, esto no es necesario en todos los modos de realización. Aunque el lado interior del sustrato 1 se proporciona con el recubrimiento 27 en la Fig. 2, esta invención no queda así limitada (p.ej., el recubrimiento 27 puede proporcionarse en la superficie interior del sustrato 31 en su lugar en otros modos de realización de esta invención).

[0034] Volviendo a la Fig. 1, aunque pueden usarse varios grosores en coherencia con uno o más de los objetivos analizados aquí, los grosores preferidos de ejemplo y materiales de ejemplo para las respectivas capas sobre el sustrato de vidrio 1 en el modo de realización de la Fig. 1-2 son los siguientes:

Tabla 2 (Materiales/grosores de ejemplo; Modo de realización de la Fig. 1)

|    | Capa                                     | Intervalo preferido | Más preferido | Ejemplo |
|----|------------------------------------------|---------------------|---------------|---------|
| 15 | TiO <sub>2</sub> (capa 3)                | 4,0- 15,0 nm        | 7,0-11,0 nm   | 9,0 nm  |
|    | ZnO <sub>x</sub> (capa 7)                | 2,5-20,0 nm         | 4,0-15,0 nm   | 10,0 nm |
|    | Ag (capa 9)                              | 5,0-25,0 nm         | 8,0-15,0 nm   | 9,5 nm  |
|    | NiCrO <sub>x</sub> (capa 11)             | 0,5-10,0 nm         | 1,5-6,0 nm    | 3,0 nm  |
|    | SnO <sub>2</sub> (capa 13)               | 0-100 nm            | 40,0-80,0 nm  | 580 nm  |
|    | ZnO <sub>x</sub> (capa 17)               | 2,5-20,0 nm         | 4,0-15,0 nm   | 12,0 nm |
|    | Ag (capa 19)                             | 5,0-25,0 nm         | 8,0-22,0 nm   | 13,9 nm |
|    | NiCrO <sub>x</sub> (capa 21)             | 5-10,0 nm           | 1,5-6,0 nm    | 3,0 nm  |
|    | SnO <sub>2</sub> (capa 23)               | 0-50,0 nm           | 7,0-20,0 nm   | 10,0 nm |
|    | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (capa 25) | 0-50,0 nm           | 12,0-32,0 nm  | 19 nm   |

[0035] En determinados modos de realización de esta invención, los sistemas de capas/recubrimiento 27 según todos los modos de realización arriba mencionados tienen las siguientes características bajas en E (baja emisividad) expuestas en la Tabla 3 cuando se proporcionan en el contexto de una unidad de ventana de vidrio de aislamiento (IG) (véase Fig. 2), en ausencia de cualquier tratamiento térmico significativo como templado o doblado por calor (aunque el tratamiento térmico puede llevarse a cabo en otros modos de realización de esta invención). Obsérvese que en la Tabla 3 el término E<sub>n</sub> significa emisividad/emisancia normal.

Tabla 3: Características de baja E (sin tratamiento térmico)

| Características                   | General | Más preferido | Lo más preferido |
|-----------------------------------|---------|---------------|------------------|
| R <sub>s</sub> (ohmios/cuadrado): | <= 5,0  | <=3,5         | <=2,8            |
| E <sub>n</sub> :                  | <= 0,07 | <= 0,04       | <= 0,03          |

[0036] Además, los artículos recubiertos que incluyen recubrimientos 27 según determinados modos

de realización de ejemplo de esta invención tienen las siguientes características solares (p.ej., cuando el recubrimiento se proporciona sobre un sustrato de vidrio de sílice, sosa y cal transparente 1 de 1 a 10 mm de grosor) en forma monolítica. En la Tabla 4 a continuación,  $R_gY$  es la reflexión visible desde el lado de vidrio (g) del artículo monolítico, mientras que  $R_fY$  es la reflexión visible desde el lado del artículo monolítico en el que se sitúa la película (f) (es decir, recubrimiento 27).

Tabla 4: Características solares monolíticas

|    | Características                     | General                     | Más preferido               |
|----|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|    | $T_{vis}$ (o TY)(III. C, 2 grados): | $\geq 70\%$                 | $\geq 75\%$                 |
| 10 | $a_t^*$ (III. C, 2°):               | de -6,0 a 0,0               | de -5,0 a -1,5              |
|    | $b_t^*$ (III. C, 2°):               | de -4,0 a 4,0               | de 1,0 a 3,0                |
|    | $R_gY$ (III. C, 2 grados):          | de 1 a 10%                  | de 3 a 7%                   |
|    | $a_g^*$ (III. C, 2°):               | de -2,0 a 4,0               | de -0,5 a 2,5               |
|    | $b_g^*$ (III. C, 2°):               | de -7,0 a 1,0               | de -6,0 a 0,0               |
|    | $\Delta a_g^*$ (0 a 45° VA):        | $\leq 2,0$                  | $\leq 1,5$                  |
|    | $\Delta a_g^*$ (0 a 60° VA):        | $\leq 2,5$                  | $\leq 1,5$                  |
| 15 | $R_fY$ (III. C, 2 grados):          | de 1 a 7%                   | de 1 a 6%                   |
|    | $a_f^*$ (III. C, 2°):               | de -5,0 a 5,0               | de -4,0 a 3,0               |
|    | $b_f^*$ (III. C, 2°):               | de -9,0 a 10,0              | de -7,0 a 8,0               |
|    | SHGC:                               | $\leq 0,49$                 | $\leq 0,45$                 |
|    | SC:                                 | $\leq 0,56$                 | $\leq 0,53$                 |
|    | $T_{ultravioleta}$ :                | $\leq 50\%$                 | $\leq 45\%$                 |
|    | $T_{daño\ UV\ ponderado}$ :         | $\leq 0,50$                 | $\leq 0,48$                 |
| 20 | Resistencia laminar ( $R_s$ ):      | $\leq 8$<br>ohmios/cuadrado | $\leq 5$<br>ohmios/cuadrado |

**[0037]** Sin embargo, las unidades de ventana de IG que usan recubrimientos 27 según determinados modos de realización de esta invención como se muestra en la Fig. 2, tienen las siguientes características solares (p.ej., cuando el sustrato de vidrio recubierto 1 es un sustrato de vidrio de sílice, cal y sosa transparente de 2 a 7 mm de grosor, y el otro sustrato de vidrio de sílice, sosa y cal 31 es transparente y de 2 a 7 mm de grosor, en ausencia de cualquier tratamiento térmico significativo). En la Tabla 5 a continuación,  $R_gY$  es la reflexión visible desde el exterior o parte de fuera de la ventana (es decir, desde donde se sitúa el sol en la Fig. 2), y  $R_fY$  es la reflexión visible desde el lado interior (p.ej., desde dentro del interior del edificio) y los valores  $a^*$ ,  $b^*$  bajo estos respectivos parámetros de reflexión también corresponden al lado de vidrio (g) (es decir, desde fuera de la ventana en la Fig. 2) y el lado de la película (f) (es decir, desde el interior de la ventana en la Fig. 2). Obsérvese que las características en la Tabla 5 a continuación se miden en el contexto de una unidad de IG, excepto los valores  $\Delta a^*$  que se miden monolíticamente, antes de que el artículo monolítico se ensamble en la unidad de IG.

Tabla 5: Características solares de la unidad de IG

| Características                          | General        | Más preferido  |
|------------------------------------------|----------------|----------------|
| $T_{vis}$ (o $T_Y$ ) (III. C, 2 grados): | $\geq 65\%$    | $\geq 67\%$    |
| $a^*_t$ (III. C, 2°):                    | de -7,0 a 0,0  | de -5 a -1,5   |
| $b^*_t$ (III. C, 2°):                    | de -2,0 a 4,0  | de 1,0 a 3,0   |
| $R_g$ (III. C, 2 grados):                | de 7 a 13%     | de 9 a 11%     |
| $a^*_g$ (III. C, 2°):                    | de -3,0 a 2,0  | de -2,0 a 0,5  |
| $b^*_g$ (III. C, 2°):                    | de -5,0 a 1,0  | de -4,0 a -1,0 |
| $\Delta a^*_g$ (de 0 a 45° VA):          | $\leq 2,0$     | $\leq 1,5$     |
| $\Delta a^*_g$ (de 0 a 60° VA):          | $\leq 2,5$     | $\leq 1,5$     |
| $R_f$ (III. C, 2 grados):                | de 7 a 14%     | de 10 a 12%    |
| $a^*_f$ (III. C, 2°):                    | de -4,0 a 2,0  | de -2,5 a 0,5  |
| $b^*_f$ (III. C, 2°):                    | de -5,0 a 5,0  | de -4,0 a 3,0  |
| SHGC:                                    | $\leq 0,45$    | $\leq 0,40$    |
| SC:                                      | $\leq 0,49$    | $\leq 0,46$    |
| Valor U:                                 | de 0,20 a 0,30 | de 0,22 a 0,25 |
| $T_{ultravioleta}$ :                     | $\leq 45\%$    | $\leq 40\%$    |
| $T_{daño\ UV\ ponderado}$ :              | $\leq 0,45$    | $\leq 0,39$    |

**[0038]** Además, se destaca que puede proporcionarse una capa que incluye carbono tipo diamante (DLC, en inglés) sobre el recubrimiento 27 en determinados modos de realización de ejemplo de esta invención.

## 20 EJEMPLOS

**[0039]** Los siguientes ejemplos se proporcionan para fines de ejemplo exclusivamente y no pretenden ser limitativos. Pueden encontrarse ejemplos de técnicas de procesamiento usados para el *sputtering* (pulverización catódica) de recubrimientos de Ejemplo en el documento relacionado U.S. 6.936.347 (nº de serie 09/978.184). Cada uno de los siguientes Ejemplos se realizó mediante *sputtering* de forma que tuviera aproximadamente el apilamiento de capas expuesto a continuación, desde el sustrato de vidrio hacia fuera. Los grosores enumerados son aproximaciones:

TABLA 6: APILAMIENTO DE CAPAS PARA EJEMPLOS 1-2

| Capa                           | Grosor                 |
|--------------------------------|------------------------|
| Sustrato de vidrio             | 6 mm                   |
| TiO <sub>2</sub>               | 9-9,5 nm (90-95 Å)     |
| ZnO <sub>x</sub>               | 10 nm (100 Å)          |
| Ag                             | 9,5-9,7 nm (95-97 Å)   |
| NiCrO <sub>x</sub>             | 3 nm (30 Å)            |
| SnO <sub>2</sub>               | 56-59 nm (560-590 Å)   |
| ZnO <sub>x</sub>               | 12 nm (120 Å)          |
| Ag                             | 13,5-15 nm (35-150 Å)  |
| NiCrO <sub>x</sub>             | 3 nm (30 Å)            |
| SnO <sub>2</sub>               | 10 nm (100 Å)          |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 18,5-20 nm (185-200 Å) |

[0040] Puede verse que los recubrimientos expuestos arriba incluyen una capa de óxido de titanio significativamente más delgada que la del recubrimiento comparativo analizado en los Antecedentes. Se cree que esta capa de óxido de titanio más delgada es un factor significativo a la hora de lograr los bajos valores de  $\Delta a^*$  analizados aquí con el cambio de VA. También se cree que hacer la capa de Ag superior significativamente más gruesa (p.ej., al menos un 5% más gruesa, más preferiblemente al menos un 10% más gruesa, y más preferiblemente al menos un 25% más gruesa) que la capa de Ag inferior ayuda a estabilizar los valores  $a^*$  con el cambio de ángulo de visión. Tras la formación de los recubrimientos, cada uno de los artículos recubiertos de Ejemplo se analizó monolíticamente, encontrándose los resultados en la Tabla 7 a continuación. Las características visibles expuestas a continuación en la Tabla 7 se midieron según observador de 2 grados III. C, conocido en la técnica.

Tabla 7: Características ópticas de Ejemplos 1-2 (Monolítico)

|    |                                                             | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 |
|----|-------------------------------------------------------------|-----------|-----------|
| 15 | Transmisión visible (Y) (III.C, 2 grados):                  | 75,68%    | 75,09%    |
|    | $a^*$                                                       | -3,42     | -3,82     |
|    | $b^*$                                                       | 1,67      | 1,56      |
|    | Reflectante del lado de vidrio (RY) (III C, 2 grados):      | 5,49%     | 5,54%     |
|    | $a^*$                                                       | 0,54      | 0,29      |
|    | $b^*$                                                       | -5,56     | -5,53     |
|    | Reflectante del lado de la película (FY) (III C, 2 grados): | 4,38      | 4,43      |
| 20 | $a^*$                                                       | -5,57     | -3,07     |
|    | $b^*$                                                       | 6,86      | 7,03      |
|    | Resistencia laminar ( $R_s$ ) (ohmios/cuadrado):            | 2,37      | 2,21      |

[0041] Los Ejemplos también se analizaron a diferentes ángulos de visión utilizando un Lambda 900 Perkin Elmer para determinar el cambio de color debido al cambio del ángulo de visión. Los resultados se muestran a continuación en las Tablas 8-9. Obsérvese que en las Tablas 8-9, como en cualquier sitio del presente documento, el ángulo de visión de 0 grados puede ser verdaderamente 0 grados o alternativamente puede ser aproximadamente 0 grados como observador de 2 grados.

Tabla 8: Características de cambio de color de Ejemplo 1 (Monolítico)

| Características de color             | VA 0 grados | VA 45 grados | VA 60 grados |
|--------------------------------------|-------------|--------------|--------------|
| Color reflectante del lado de vidrio |             |              |              |
| 35 $a^*$                             | 0,54        | 0,76         | -0,36        |
| $b^*$                                | -5,56       | -1,75        | 1,06         |
| $\Delta a^*_g$                       | n/a         | 0,22         | 0,90         |

Tabla 9: Características de cambio de color  
del Ejemplo 2 (Monolítico)

|   | Características de color<br>Color reflectante del lado de<br>vidrio | VA 0 grados | VA 45 grados | VA 60 grados |
|---|---------------------------------------------------------------------|-------------|--------------|--------------|
| 5 | a*                                                                  | 0,29        | 1,44         | 0,42         |
|   | b*                                                                  | -5,53       | -0,57        | -0,55        |
|   | $\Delta a^*_g$                                                      | n/a         | 1,15         | 0,13         |

[0042] Estos valores  $\Delta a^*$ , con el cambio de ángulo de visión, constituyen mejoras sobre el recubrimiento comparativo analizado arriba en la sección de Antecedentes. Tras realizar dichos artículos recubiertos de Ejemplo, los mismos pueden usarse en el contexto de unidades de ventana de IG. Se apreciará por aquellos expertos en la técnica que los bajos valores  $\Delta a^*_g$  con los cambios de ángulo de visión (VA) arriba mencionados logrados mediante la disminución de grosor de la capa de óxido de titanio (y posiblemente el ajuste del grosor de Ag) constituyen mejoras sorprendentes en la técnica.

[0043] La Fig. 3 es un gráfico que representa los valores de color  $a^*$ ,  $b^*$  de los Ejemplos 1-2 arriba expuestos, comparado con el artículo recubierto convencional descrito en los Antecedentes. Puede verse a partir de la Fig. 3 que el artículo recubierto convencional (con capa de óxido de titanio más gruesa) experimenta un cambio  $a^*$  mucho más drástico con el cambio en el ángulo de visión que el de los Ejemplos 1-2. Además, y quizá igual de importante si no más, puede verse que los Ejemplos 1-2 tienen un color mucho más neutro ( $a^*$ ,  $b^*$  más cercano a cero) que el del artículo recubierto convencional a un VA de 60 grados. Dicha coloración neutra a ángulos de visión elevados puede ser especialmente de ayuda para (1) igualar aproximadamente los recubrimientos equivalentes con HT, y/o (2) reducir la fuerte coloración con los cambios de ángulo de visión.

[0044] Los términos aquí usados son conocidos en la técnica. Por ejemplo, la intensidad de luz de longitud de onda visible reflejada, es decir, "reflectancia" se define por su porcentaje y se indica como  $R_x$  Y o  $R_x$  (es decir, el valor Y citado a continuación en ASTM E-308-85), donde "X" es bien "G" para el lado del vidrio o "F" para el lado de la película. Aquí, RY significa reflectancia reflectiva del lado de vidrio y FY significa reflectancia del lado de la película. "Lado de vidrio" (p.ej., "G") significa según se ve desde el lado del sustrato de vidrio opuesto al lado en el que reside el recubrimiento, mientras que "lado de la película" (es decir, "F") significa según se ve desde el lado del sustrato de vidrio en el que reside el recubrimiento.

[0045] Las características de color se miden y se indican aquí usando la escala y coordenadas CIE LAB  $a^*$ ,  $b^*$  (es decir, el diagrama CIE  $a^*b^*$ , III.CIE-C, observador de 2 grados). Se pueden usar otras coordenadas similares de manera equivalente como mediante el subíndice "h" para indicar el uso convencional de la escala Hunter Lab, o III. CIE-C, observador de 10°, o las coordenadas CIE LUV  $u^*v^*$ . Estas escalas se definen aquí según el ASTM D-2244-93 "Standard Test Method for Calculation of Color Differences From Instrumentally Measured Color Coordinates" 9/15/93 ampliado por ASTM E-308-85, *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 06.01 "Standard Method for Computing the Colors of Objects by 10 Using the CIE System" y/o como se informa en el volumen de referencia *IES LIGHTING*

*HANDBOOK 1981.*

**[0046]** El término "coeficiente de sombreado" (SC, en inglés) es un término bien conocido en la técnica y se usa aquí según su significado conocido. Se determina de acuerdo con ASHRAE Standard 142 "Standard Method for Determining and Expressing the Heat Transfer and Total Optical Properties of Fenestration Products" por el ASHRAE Standards Project Committee, SPC 142, septiembre 1995. El SC puede obtenerse dividiendo el coeficiente de acumulación de calor solar (SHGC, en inglés) entre aproximadamente 0,87. De este modo, puede usarse la siguiente fórmula:  $SC=SHGC/0,87$ .

**[0047]** Aunque la invención se ha descrito en relación con lo que se considera actualmente el modo de realización más práctico y preferido, debe entenderse que la invención no queda limitada al modo de realización revelado, sino al contrario, pretende cubrir diversas modificaciones y configuraciones equivalente incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones anexadas.

## Reivindicaciones

1. Un artículo recubierto que incluye un recubrimiento o sistema de capas soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el recubrimiento (27) o sistema de capas desde el sustrato de vidrio (1) hacia fuera:
  - a) una capa que incluye óxido de titanio (3);
  - b) una capa de contacto que incluye óxido de zinc (7), en contacto con la capa de plata c);
  - c) una capa que incluye plata (9) en contacto con la capa que incluye óxido de zinc (7) b);
  - d) una capa que incluye óxido de níquel-cromo (11) en contacto con la capa que incluye plata c); y
  - e) una capa que incluye óxido de estaño (13);
  - f) una capa que incluye óxido de zinc (17);
  - g) una capa que incluye plata (19);
  - h) una capa que incluye óxido de níquel-cromo (21);y
  - i) una capa que incluye nitruro de silicio (25);
- donde el artículo recubierto presenta una resistencia laminar ( $R_s$ ) no superior a 5,0 ohmios/cuadrado, y donde el artículo recubierto tiene un valor  $\Delta a_g^*$  (reflectante del lado de vidrio), medido monolíticamente, no superior a 3,0 con un cambio de ángulo de visión de aproximadamente 60 grados; y donde la capa que incluye óxido de titanio (3) tiene un grosor de 4 a 15 nm.
2. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto tiene un valor  $\Delta a_g^*$  (reflectante del lado de vidrio), medido monolíticamente, no superior a 1,5 con un cambio de ángulo de visión de aproximadamente 60 grados.
3. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que el artículo recubierto tiene un valor  $\Delta a_g^*$  (reflectante del lado de vidrio), medido monolíticamente, no superior a 1,0 con un cambio de ángulo de visión de aproximadamente 60 grados.
4. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la segunda capa que comprende plata (19) es al menos un 10% más gruesa que la primera capa que comprende plata (9).
5. El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la segunda capa que comprende plata (19) es al menos un 25% más gruesa que la primera capa que comprende plata (9).

- 6.** El artículo recubierto de la reivindicación 1, en el que la capa que comprende óxido de titanio (3) está en contacto directamente con el sustrato de vidrio (1).

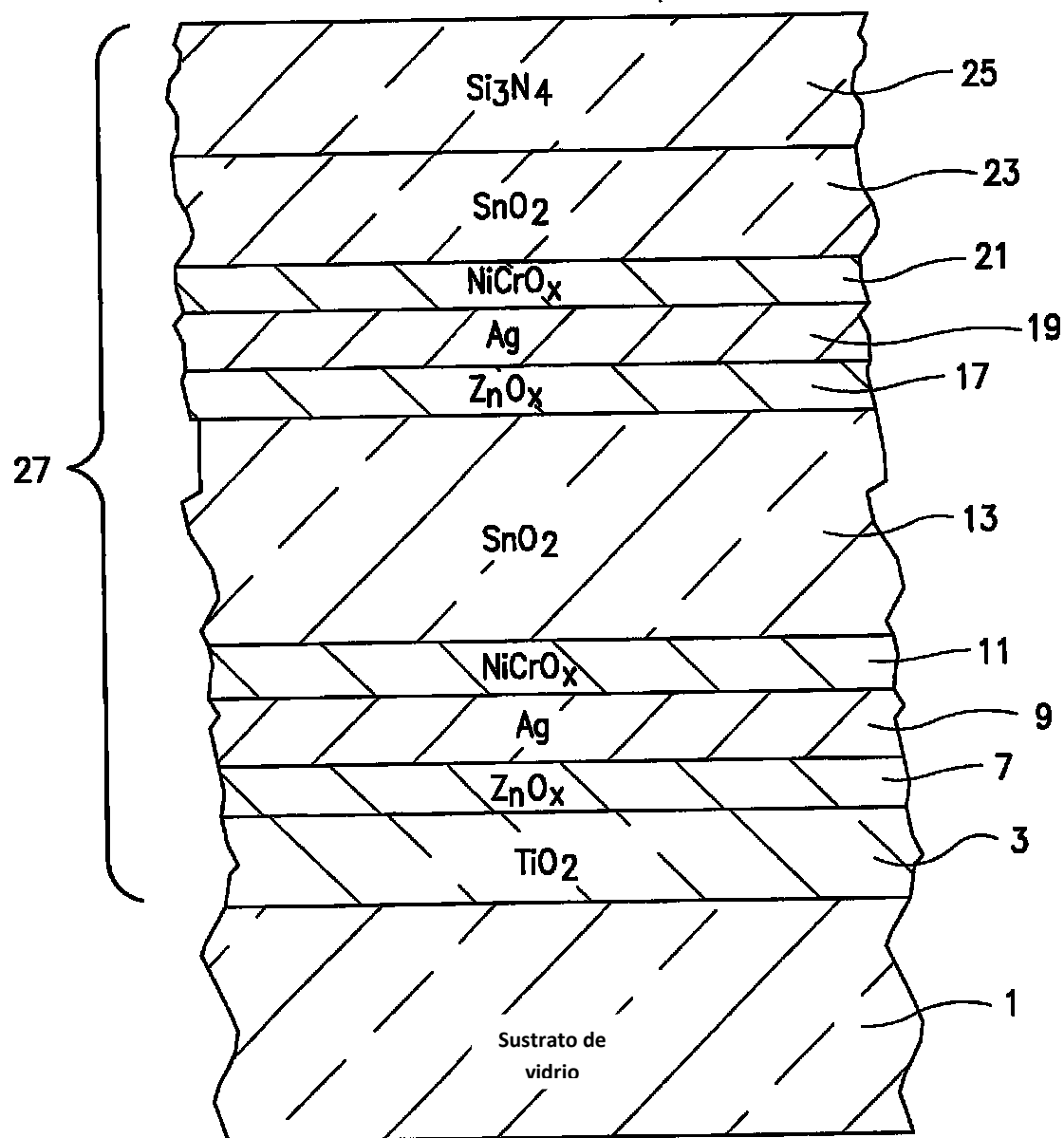
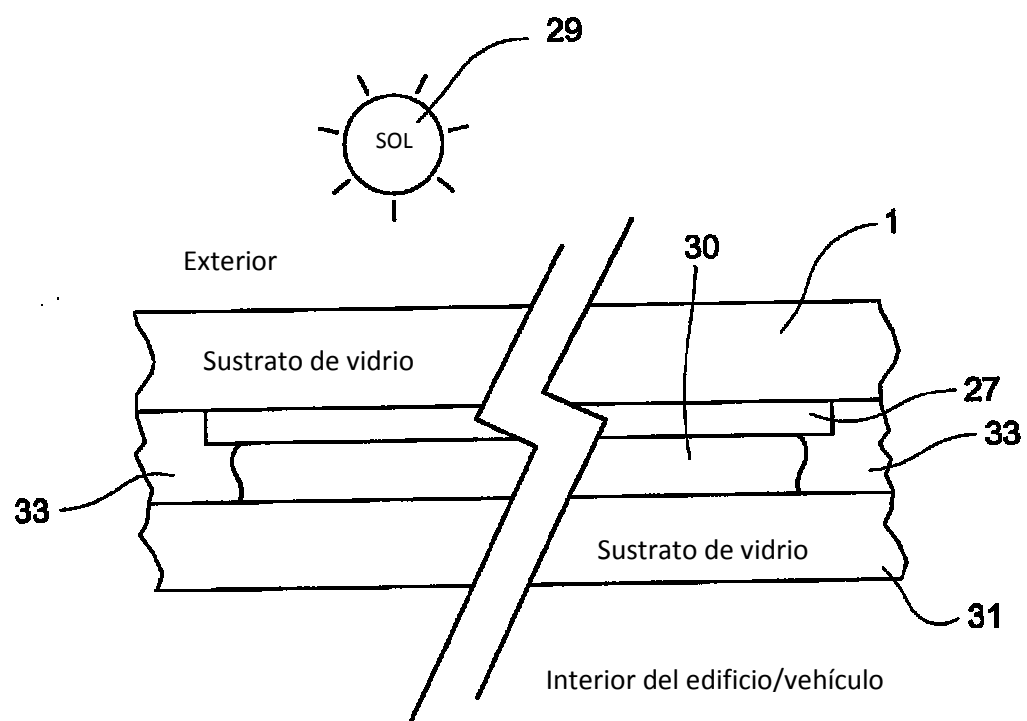


Fig. 1



**Fig. 2**

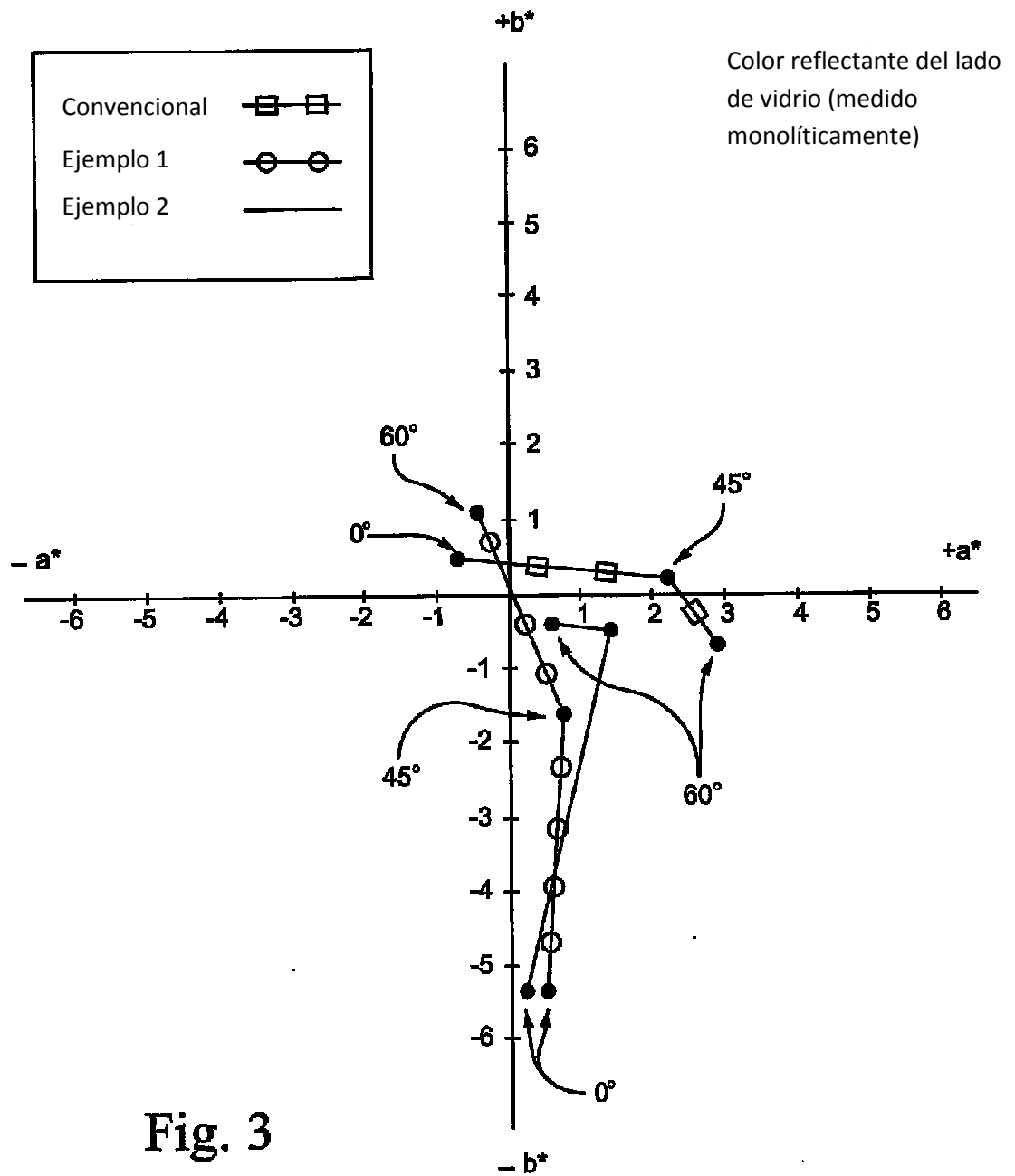


Fig. 3