



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 343 335**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/22** (2006.01)

**C03C 17/27** (2006.01)

**C03C 17/34** (2006.01)

**C03C 17/36** (2006.01)

**B32B 17/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07017074 .1**

96 Fecha de presentación : **30.08.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1867614**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.12.2007**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un artículo recubierto con una capa dura protectora altamente transparente.**

30 Prioridad: **02.09.2003 US 652858**  
**04.11.2003 US 700359**  
**25.02.2004 US 785707**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.07.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.07.2010**

73 Titular/es: **GUARDIAN INDUSTRIES Corp.**  
**2300 Harmon Road**  
**Auburn Hills, Michigan 48326-1714, US**

72 Inventor/es: **Veerasamy, Vijayen S.**

74 Agente: **Miazzetto, Fabrizio**

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

Procedimiento de fabricación de un artículo recubierto con una capa dura protectora altamente transparente.

Esta invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un artículo recubierto para usar en una unidad de ventana o cualquier otra aplicación adecuada tal como un vidrio para muebles o vidrio para enmarcar cuadros. Por ejemplo, ciertos modos de realización de esta invención se refieren a un procedimiento de fabricación de una unidad de ventana (por ejemplo, una ventanilla de vehículo tal como un parabrisas de vehículo, ventanilla trasera, techo solar, o ventanilla lateral, o una unidad de ventana IG, o mampara de ducha) incluyendo una etapa de tratamiento térmico de un sustrato de vidrio recubierto con al menos una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC). El DLC se usa para generar energía durante el tratamiento térmico (HT) para transformar al menos otra capa en el recubrimiento para formar una(s) nueva(s) capa(s) post-HT que no estaba presente antes del tratamiento térmico.

## Antecedentes de la invención

Las ventanillas de vehículo (por ejemplo, parabrisas, ventanillas traseras, techos solares y ventanillas laterales) se conocen en la técnica. Con propósito de ejemplo, los parabrisas de vehículos incluyen típicamente un par de sustratos de vidrio curvados laminados juntos mediante una capa intermedia polimérica tal como polivinil butiral (PVB). Se sabe que uno de los dos sustratos de vidrio puede tener un recubrimiento (por ejemplo, recubrimiento de baja emisividad - baja E) en el mismo para fines de control solar tales como reflejar la radiación IR y/o UV, de manera que el interior del vehículo pueda ser más cómodo en ciertas condiciones meteorológicas. Los parabrisas convencionales de vehículos se fabrican de la siguiente manera. Se proporcionan un primer y segundo sustratos de vidrio plano, teniendo uno de ellos opcionalmente un recubrimiento de baja E pulverizado en el mismo. El par de sustratos de vidrio se lavan y se ponen juntos (es decir, se apilan uno sobre otro), y después, mientras están puestos se curvan juntos en la forma deseada para el parabrisas a alta(s) temperatura(s) (por ejemplo, 8 minutos a aproximadamente 600-625 grados C). Posteriormente, los dos sustratos de vidrio curvados se laminan juntos mediante la capa intermedia polimérica para formar el parabrisas del vehículo.

Las unidades de ventana de vidrio aislante (IG) se conocen también en la técnica. Las unidades de ventana de IG convencionales incluyen al menos un primer y segundo sustratos de vidrio (uno de los cuales puede tener un recubrimiento de control solar en una superficie interior del mismo) que se acoplan entre sí mediante al menos un sellado(s) o espaciador(es). El espacio o hueco resultante entre los sustratos de vidrio puede llenarse o no con gas y/o evacuarse a una baja presión en diferentes casos. Sin embargo, se requiere que muchas unidades de IG estén templadas. El templado térmico de los sustratos de vidrio para dichas unidades de IG típicamente requiere calentar los sustratos de vidrio a una(s) temperatura(s) de al menos aproximadamente 600 grados C durante un periodo de tiempo suficiente para posibilitar el templado térmico.

Otros tipos de artículos recubiertos requieren también tratamiento térmico (HT) (por ejemplo, templado, curvado térmico, y/o endurecimiento térmico) en ciertas aplicaciones. Por ejemplo y sin limitación, mamparas de ducha de vidrio, vidrio para tableros de mesa y similares requieren HT en ciertos casos.

Al carbono de tipo diamante (DLC) se le conoce en ocasiones por sus propiedades resistentes al rayado. Por ejemplo, se analizan diferente tipos de DLC en las siguiente patentes US: 6.303.226; 6.303.225; 6.261.693; 6.338.901; 6.312.808; 6.280.834; 6.284.377; 6.335.086; 5.858.477; 5.635.245; 5.888.593; 5.135.808; 5.900.342; y 5.470.661.

En ocasiones es deseable proporcionar a una unidad de ventana u otro artículo de vidrio con un recubrimiento protector que incluye DLC para protegerlos de arañazos y similares. Desafortunadamente, el DLC tiende a oxidarse y calcinarse a temperaturas de aproximadamente 380 a 400 grados C o mayores, puesto que el tratamiento térmico típicamente se lleva a cabo en una atmósfera que incluye oxígeno. De esta manera, se entenderá que el DLC como recubrimiento protector no puede soportar los tratamientos térmicos (HT) a las temperaturas extremadamente altas descritas anteriormente que a menudo se requieren en la fabricación de ventanillas de vehículo, unidades de ventana de IG, vidrio para tableros de mesa y/o similares. Por consiguiente, el DLC no puede usarse solo como recubrimiento a tratar térmicamente, porque se oxida durante el tratamiento térmico y desaparece sustancialmente como resultado del mismo (es decir, se calcina).

Otros ciertos tipos de materiales resistentes al rayado tampoco son capaces de soportar el tratamiento térmico suficiente para el templado, endurecimiento térmico y/o curvado de un sustrato de vidrio subyacente.

Por consiguiente, los expertos en la materia entenderán que existe una necesidad en la técnica de un procedimiento de fabricación de un artículo recubierto resistente al rayado que pueda tratarse térmicamente (HT) de manera que después del tratamiento térmico el artículo recubierto siga siendo resistente al rayado. Existe también una necesidad para los artículos recubiertos correspondientes, tanto tratados térmicamente como pre-HT.

## Breve resumen de ejemplos de invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento de fabricación de un artículo recubierto (por ejemplo, una unidad de ventana tal como para un vehículo, edificio o similares) que pueda tratarse térmicamente

de manera que después de tratarse térmicamente (HT) el artículo recubierto sea resistente al rayado en un grado mayor respecto al vidrio no recubierto.

En ciertos modos de realización de ejemplo, un artículo recubierto incluye capas respectivas que comprenden carbono de tipo diamante (DLC) hidrogenado y nitruro de zirconio antes del tratamiento térmico (HT). El DLC puede localizarse por debajo y/o por encima de la capa que comprende nitruro de zirconio. Durante el HT, el DLC hidrogenado actúa como un combustible que después de la combustión con oxígeno produce dióxido de carbono y/o agua. Esta reacción exotérmica, provocada por la combustión del carbono hidrogenado del DLC, provoca la propagación espontánea de una onda de combustión a través de los reactantes iniciales. La alta temperatura desarrollada durante esta combustión calienta la capa que comprende nitruro de zirconio a una temperatura(s) bastante por encima de la temperatura de tratamiento térmico, provocando así que la capa que comprende nitruro de zirconio se transforme en una nueva capa post-HT que comprende óxido de zirconio. La nueva capa post-HT que comprende óxido de zirconio puede incluir también nitrógeno en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención.

La nueva capa post-HT que comprende óxido de zirconio es sorprendentemente resistente al rayado. De esta manera, puede observarse que se ha proporcionado una técnica que permite la existencia de un producto resistente al rayado tratable térmicamente; y el artículo recubierto puede tener también buenas propiedades de transmisión. En ciertos modos de realización de ejemplo, la resistencia al rayado del artículo recubierto post-HT puede ser incluso mejor que la del DLC sin HT.

En ciertos modos de realización de ejemplo, se proporciona un procedimiento de fabricación de un artículo recubierto tratado térmicamente, comprendiendo el procedimiento: proporcionar un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el recubrimiento una capa que comprende nitruro de zirconio y una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC) hidrogenado proporcionada sobre al menos la capa que comprende nitruro de zirconio; tratar térmicamente el sustrato de vidrio y el recubrimiento de una manera suficiente para el templeado térmico, endurecimiento térmico y/o curvado térmico del sustrato de vidrio; y en el que durante dicho tratamiento térmico la capa que comprende DLC hidrogenado se somete a combustión o se calcina generando calor suficiente para provocar que la capa que comprende nitruro de zirconio se transforme en una capa tratada térmicamente que comprende óxido de zirconio en el artículo recubierto tratado térmicamente.

En otros modos de realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un procedimiento de fabricación de un artículo recubierto tratado térmicamente, comprendiendo el procedimiento: proporcionar un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el recubrimiento una capa que comprende un nitruro metálico y una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC) proporcionada sobre al menos la capa que comprende el nitruro metálico; tratar térmicamente el sustrato de vidrio y el recubrimiento; y en el que, durante el tratamiento térmico, la capa que comprende DLC se somete a combustión o se calcina provocando que la capa que comprende el nitruro metálico se transforme en una capa tratada térmicamente que comprende un óxido del metal en el artículo recubierto tratado térmicamente. El metal puede ser Zr, o cualquier otro metal o aleación metálica adecuados.

En otros modos de realización de ejemplo adicionales de esta invención, se proporciona un artículo recubierto tratado térmicamente que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el recubrimiento: una capa más externa que comprende óxido de zirconio nanocristalino que comprende una estructura cristalina cúbica; y en el que la capa que comprende óxido de zirconio comprende adicionalmente del 0,25 al 20% de carbono.

En otros modos de realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un artículo recubierto que incluye un recubrimiento soportado por un sustrato de vidrio, comprendiendo el recubrimiento desde el sustrato de vidrio hacia fuera: una capa que comprende nitruro de zirconio; y una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC) hidrogenado. Pueden proporcionarse también otras capas en cualquier localización adecuada. Dicho artículo recubierto, en ciertos modos de realización de ejemplo, puede adaptarse a ser tratado térmicamente para provocar que el nitruro se transforme al menos parcialmente en un óxido.

En otros modos de realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un procedimiento de fabricación de un artículo recubierto, comprendiendo el procedimiento: proporcionar un recubrimiento soportado por un sustrato, comprendiendo el recubrimiento una capa que comprende carbono de tipo diamante (DLC) y una capa que se transformará de fase durante el tratamiento térmico; calentar la capa que comprende DLC y la capa que se transformará de fase para provocar la combustión de la capa que comprende DLC provocando así que la capa que comprende DLC genere calor tras la combustión de la misma; y usar el calor generado por la combustión de la capa que comprende DLC para ayudar en la transformación de fase de la capa que se transformará de fase de manera que se forma una nueva capa que se ha transformado de fase después del calentamiento.

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama esquemático que ilustra artículos recubiertos de acuerdo con un modo de realización de esta invención antes y después del tratamiento térmico.

La Figura 2 es un diagrama esquemático que ilustra artículos recubiertos de acuerdo con otro modo de realización de esta invención antes y después del tratamiento térmico.

La Figura 3 es un gráfico de XPS que ilustra elementos químicos en un artículo recubierto pre-HT de acuerdo con un ejemplo de la presente invención.

La Figura 4 es un gráfico de XPS que ilustra elementos químicos en el artículo recubierto de la Figura 3, después de que el artículo recubierto de la Figura 3 se haya sometido a HT.

La Figura 5 es un diagrama esquemático que ilustra artículos recubiertos de acuerdo con un modo de realización de esta invención antes y después del tratamiento térmico.

La Figura 6 es un diagrama esquemático que ilustra artículos recubiertos de acuerdo con otro modo de realización de esta invención antes y después del tratamiento térmico.

La Figura 7 es un diagrama esquemático que ilustra artículos recubiertos de acuerdo con otro modo de realización más de esta invención antes y después del tratamiento térmico.

### Descripción detallada de modos de realización de ejemplo de la invención

Se hace referencia ahora más particularmente a los dibujos adjuntos en los que los números de referencia similares indican partes o capas similares en las diversas vistas.

Ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención se refieren a procedimientos de fabricación de artículos recubiertos que pueden usar tratamiento térmico (HT), en las que el artículo recubierto incluye un recubrimiento (una o más capas) que incluye carbono de tipo diamante (DLC) y/o zirconio. En ciertos casos, el HT puede implicar calentar un sustrato de soporte de vidrio, con la(s) capa(s) que incluyen DLC y/o zirconio en el mismo, a una temperatura o temperaturas de 550 a 800 grados C, más preferiblemente de 580 a 800 grados C (que está bastante por encima de la temperatura de calcinación del DLC). En particular, ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención se refieren a una técnica para permitir que el artículo recubierto post-HT sea más resistente al rayado que el vidrio no recubierto.

En ciertos modos de realización de ejemplo, el artículo recubierto como se forma originalmente (es decir, antes del HT, o pre-HT) incluye capas alternas respectivas que comprenden carbono de tipo diamante (DLC) hidrogenado y nitruro de zirconio. El DLC puede localizarse por debajo y/o por encima del nitruro de zirconio. Durante el HT (por ejemplo, usando una temperatura(s) de 550 a 800 grados C, más preferiblemente de 580 a 800 grados C), el DLC hidrogenado actúa como combustible que tras la combustión con el oxígeno de la atmósfera produce dióxido de carbono y agua. Esta reacción exotérmica, provocada por la combustión del carbono hidrogenado del DLC, provoca la propagación espontánea de una onda de combustión a través de los reactantes iniciales. La alta temperatura desarrollada durante esta combustión del DLC calienta la capa o capas que comprenden nitruro de zirconio a una temperatura bastante por encima de la temperatura usada para el tratamiento térmico. Por ejemplo, la combustión del DLC puede calentar parte o toda(s) la(s) capa(s) que comprenden nitruro de zirconio a una temperatura de al menos 1200 grados C aproximadamente, más preferiblemente al menos 1500 grados C aproximadamente, y más preferiblemente aún al menos 2.000 grados C aproximadamente.

Como la(s) capa(s) que comprenden nitruro de zirconio se calientan a dicha alta temperatura debido a la combustión del DLC durante el HT, al menos la(s) capa(s) que comprenden nitruro de zirconio se transforman debido a la(s) alta(s) temperatura(s) en una(s) nueva(s) capa(s) post-HT que comprenden óxido de zirconio. La(s) nueva(s) capa(s) post-HT que comprenden óxido de zirconio pueden incluir también nitrógeno en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención (por ejemplo,  $\text{ZrO:N}$ ;  $\text{ZrO}_2\text{:N}$ ,  $\text{ZrO}_x\text{:N}$  (donde x es de 1 a 3, más preferiblemente de 1,5 a 2,5), y/o cualquier otra estequiometría adecuada). La(s) nueva(s) capa(s) post-HT que comprende óxido de zirconio (opcionalmente con nitrógeno) es sorprendentemente resistente al rayado. De esta manera, puede observarse que se ha proporcionado una técnica que permite fabricar un producto resistente al rayado tratable térmicamente; y el artículo recubierto puede tener también buenas propiedades de transmisión. En ciertos modos de realización de ejemplo, la resistencia al rayado del artículo recubierto post-HT puede ser incluso mayor que la de DLC sin HT.

En ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención, la(s) capa(s) post-HT que comprende óxido de zirconio incluye una estructura cristalina cúbica nanocristalina. La(s) capa(s) completa puede ser de un tipo de estructura cristalina cúbica nanocristalina, o como alternativa solo parte de la(s) capa(s) puede incluir estructura cristalina cúbica nanocristalina. El nitruro de zirconio típicamente no crece en fase cúbica, a no ser que a una temperatura de al menos 2.000 grados C aproximadamente. El  $\text{ZrN}$  pre-HT no se encuentra típicamente en forma cristalina cúbica. Como el HT es sólo a una temperatura no mayor de aproximadamente 900 grados C (más preferiblemente no mayor de aproximadamente 800 grados C), sería de esperar que el nitruro de zirconio no cúbico pre-HT no creciera en fase cúbica durante el HT. Sin embargo, sorprendentemente se ha descubierto que la combustión generada por el DLC durante el HT provoca que al menos parte de la capa que comprende nitruro de zirconio se caliente suficientemente para hacer que se transforme en una(s) capa(s) post-HT que comprenden óxido de zirconio que incluyen una estructura cristalina cúbica nanocristalina (con o sin nitrógeno) que es muy resistente al rayado.

De esta manera, puede observarse que en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención la capa que incluye nitruro de zirconio pre-HT se transforma durante el HT en una nueva capa post-HT que comprende óxido de zirconio que incluye una estructura cristalina cúbica nanocristalina, aunque las temperaturas usadas en el horno

durante el HT son bastante menores que aquellas requeridas, normalmente, para permitir el crecimiento cúbico. Es la combustión del DLC durante el HT la que provoca que se genere una energía/calor suficiente en la capa que incluye zirconio para permitirle que cambie de fase y crezca al menos de una manera cúbica para comprender finalmente una estructura cristalina cúbica nanocristalina después del HT.

5

Como resultado del HT, la cantidad de oxígeno en la(s) capa(s) que incluyen zirconio post-HT es mucho mayor que la cantidad de oxígeno en la(s) capa(s) que incluyen zirconio pre-HT. Por ejemplo, en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención, la(s) capa(s) post-HT que comprende óxido de zirconio incluye al menos 5 veces más oxígeno que la(s) capa(s) pre-HT que comprende nitrato de zirconio, más preferiblemente al menos 10 veces más y más preferiblemente al menos 20 veces más que la(s) capa(s) pre-HT. En ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención, la(s) capa(s) pre-HT que comprenden nitrato de zirconio incluye aproximadamente el 0-10% de oxígeno, más preferiblemente aproximadamente el 0-5% de oxígeno, y aún más preferiblemente aproximadamente el 0-2% (% atómico) de oxígeno. Mientras, en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención, después del HT y de la transformación de fase debido a la combustión de DLC, la(s) capa(s) post-HT que comprende óxido de zirconio incluye mucho más oxígeno como se explicará a continuación.

15

La Fig. 1 es un diagrama esquemático que ilustra cómo un artículo recubierto puede fabricarse de acuerdo con un modo de realización de ejemplo de esta invención. Inicialmente, un artículo recubierto se forma usando un sustrato de vidrio 1. El artículo recubierto incluye, soportado por el sustrato de vidrio 1, al menos una capa dieléctrica 3 opcional de o que incluye nitrato de silicio, oxinitrato de silicio, óxido de silicio o similares; una primera capa de o que incluye DLC 5, una primera capa de o que incluye nitrato de zirconio 7 (por ejemplo, ZrN, o cualquier otra estequiometría adecuada), y una capa superior de o que incluye DLC 9. El sustrato de vidrio 1 es típicamente de o incluye vidrio de sílice sodicocálcico, aunque pueden usarse otros tipos de vidrio en ciertos casos.

20

Capa(s) dieléctrica(s) 3 se proporcionan para prevenir la difusión de sodio hacia el DLC durante el HT (es decir, una barrera para la difusión). Esta capa(s) 3 permite también que ocurra el desequilibrio térmico sin problemas entre el DLC y el sustrato de vidrio para permitir más fácilmente el curado térmico y similares. Inesperadamente, se ha descubierto que el uso de óxido de silicio como capa de barrera 3 (comparado con nitrato de silicio) a menudo conduce a resultados ópticos mejorados del producto final después del tratamiento térmico tales como mayor transmisión visible en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención. Cualquiera de los materiales de capa de barrera 3 mencionados anteriormente puede doparse (por ejemplo, del 0,5 al 15%) con Al, acero inoxidable, o cualquier otro(s) metal(es) en ciertos modos de realización de esta invención. La(s) capa(s) de barrera 3 se forman en el sustrato de vidrio 1 por pulverización catódica, o por cualquier otra técnica adecuada.

30

Las capas 5 y 9 que comprenden DLC pueden ser de cualquier tipo de DLC adecuado, que incluye aunque sin limitación cualquiera de los tipos de DLC descritos en cualquiera de las patentes US n<sup>os</sup> 6.592.993; 6.592.992; 6.531.182; 6.461.731; 6.447.891; 6.303.226; 6.303.225; 6.261.693; 6.338.901; 6.312.808; 6.280.834; 6.284.377; 6.335.086; 5.858.477; 5.635.245; 5.888.593; 5.135.808; 5.900.342; y/o 5.470.661.

35

Únicamente con objetivo de ejemplo, cada una de la(s) capa(s) 5 y/o 9 que incluyen DLC son de aproximadamente 5 a 1.000  $\text{\AA}$  de espesor en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención, más preferiblemente de 10-300  $\text{\AA}$  de espesor, y aún más preferiblemente de 45 a 65  $\text{\AA}$  de espesor. En ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención, la(s) capa(s) 5 y/o 9 de DLC puede tener una dureza media de al menos aproximadamente 10 GPa, más preferiblemente al menos 20 GPa aproximadamente, y aún más preferiblemente de 20-90 GPa aproximadamente. Dicha dureza hace a las capas 5 y 9 resistentes al rayado, a ciertos disolventes y/o similares. La(s) capa(s) 5 y/o 9, en ciertos modos de realización de ejemplo, pueden ser de o incluyen un tipo especial de DLC conocido como carbono amorfo altamente tetraédrico (t-aC), y puede estar hidrogenado (t-aC:H) en ciertos modos de realización. En ciertos modos de realización hidrogenados, el tipo t-aC:H de DLC puede incluir del 4 al 39% de hidrógeno, más preferiblemente del 5-30% H, y más preferiblemente aún del 10-20% H.

45

50

Este DLC de tipo t-aC o t-aC:H para la(s) capa(s) 5 y/o 9 puede incluir más enlaces carbono-carbono  $\text{sp}^3$  (C - - C) que enlaces carbono-carbono  $\text{sp}^2$  (C - - C). En ciertos modos de realización de ejemplo, al menos aproximadamente el 50% de los enlaces carbono-carbono en la(s) capa(s) 5 y/o 9 de DLC pueden ser enlaces carbono-carbono (C - - C) de tipo  $\text{sp}^3$ , más preferiblemente al menos aproximadamente el 60% de los enlaces carbono-carbono en la(s) capa(s) pueden ser enlaces carbono-carbono (C - - C)  $\text{sp}^3$ , y más preferiblemente aún al menos aproximadamente el 70% de los enlaces carbono-carbono en la(s) capa(s) pueden ser enlaces carbono-carbono (C - - C)  $\text{sp}^3$ . En ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención, el DLC en la(s) capa(s) 5 y/o 9 pueden tener una densidad media de al menos 2,4  $\text{g/cm}^3$  aproximadamente, más preferiblemente al menos 2,7  $\text{g/cm}^3$  aproximadamente.

55

60

Los ejemplos de fuentes de haz de iones lineal que pueden usarse para depositar las capas 5 y 9 que incluyen DLC en el sustrato 1 incluyen cualquiera de las que se presentan en las patentes US n<sup>os</sup> 6.261.693, 6.002.208, 6.335.086 ó 6.303.225 (incorporadas todas ellas por referencia en la presente). Cuando se usa una fuente de haz de iones para depositar la(s) capa(s) 5 y/o 9, puede usarse un gas de materia prima de hidrocarburos (por ejemplo,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ), HMDSO, o cualquier otro gas adecuado, pueden usarse en la fuente de haz de iones para provocar que la fuente emita un haz de iones hacia el sustrato 1 para formar la(s) capa(s) 5 y/o 9. Se observa que la dureza y/o densidad de la(s) capa(s) 5 y/o 9 pueden ajustarse variando la energía iónica del aparato de deposición. En ciertos modos de realización de ejemplo, pueden usarse al menos aproximadamente 2.000 V (voltios del ánodo al cátodo), por ejemplo, aproximadamente 3.000 V,

65

## ES 2 343 335 T3

en la fuente de iones para depositar la(s) capa(s) 5 y/6 9. Se observa que la expresión “en el sustrato” como se usa en este documento no se limita a estar en contacto directo con el sustrato puesto que otra(s) capa(s) pueden proporcionarse aún entre ellas.

La capa 7 que incluye nitruro de zirconio se proporciona entre las capas 5 y 9 de DLC en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención. En ciertos modos de realización de ejemplo, la capa 7 que incluye nitruro de zirconio puede localizarse directamente entre las capas 5 y 9 de DLC de manera que entra en contacto con cada una de ellas; sin embargo en otros modos de realización de ejemplo pueden proporcionarse otra(s) capa(s) (no mostrada(s)) entre la capa 7 que incluye nitruro de zirconio y la capa(s) 5 y/6 9 de DLC. La capa 7 que incluye nitruro de zirconio puede estar compuesta esencialmente por zirconio y nitruro, o como alternativa puede incluir otros materiales que incluyen, aunque sin limitación, oxígeno, u otros dopantes tales como Al o similares. La capa 7 que incluye nitruro de zirconio puede formarse por pulverización catódica o similares en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención. La(s) capa(s) 7 pre-HT que comprenden nitruro de zirconio (y la 7' analizada a continuación) puede incluir aproximadamente 10-70% de Zr, más preferiblemente aproximadamente 30-65% de Zr, aún más preferiblemente aproximadamente 40-60% de Zr, y más preferiblemente todavía aproximadamente 45-55% de Zr en términos de % atómico; y aproximadamente 20-60% de N, más preferiblemente aproximadamente 30-50% de N en términos de % atómico.

En ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención, la capa 7 que incluye nitruro de zirconio (y la 7' para ser analizada a continuación) puede tener una densidad de al menos 6 g/cm<sup>3</sup>, más preferiblemente al menos 7 g/cm<sup>3</sup>. Además, en ciertos modos de realización de ejemplo, la capa 7 de nitruro de zirconio (y 7') puede tener una dureza media de al menos 650 kgf/mm, más preferiblemente de al menos 700 kgf/mm, y/o puede tener una proporción de solapamiento de enlace de al menos 0,25 (más preferiblemente al menos aproximadamente 0,30) con objetivo de resistencia. En ciertos casos de ejemplo, muchos de los enlaces Zr - N en la capa 7 (y 7') pueden ser de tipo covalente, que son más fuertes que los enlaces iónicos, con objetivo de resistencia. Se observa también que en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención, el ZrN de la capa 7 (y 7') puede tener un punto de fusión de al menos 2.500 grados C, y puede ser de aproximadamente 2.980 grados C en ciertos casos de ejemplo. En ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención, la capa 7 de nitruro de zirconio (y 7') puede representarse mediante Zr<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, donde la proporción x:y es de 0,8 a 1,2, y es preferiblemente de aproximadamente 1,0 en ciertos modos de realización de ejemplo.

Sólo con objetivo de ejemplo, ciertos espesores de ejemplo para las capas pre-HT mostradas en el lado izquierdo de la Fig. 1 se muestran a continuación, mostrándose las capas en orden desde el sustrato de vidrio hacia fuera.

### Recubrimiento de Ejemplo (Fig. 1) – Espesores de Capa (Pre-HT)

| Capa                 | General  | Más Preferido | Aún Más Preferido |
|----------------------|----------|---------------|-------------------|
| Dieléctrico (capa 3) | 50-500 Å | 100-300 Å     | 180-220 Å         |
| CTD (capa 5)         | 10-300 Å | 15-100 Å      | 20-45 Å           |
| ZrN (capa 7)         | 40-500 Å | 50-400 Å      | 90-220 Å          |
| DLC (capa 9)         | 20-300 Å | 30-100 Å      | 40-65 Å           |

Una vez que se forme el artículo recubierto pre-HT mostrado en el lado izquierdo de la Fig. 1, puede someterse o no a tratamiento térmico suficiente para al menos uno de curvado por calor, curvado térmico, y/o endurecimiento térmico.

Haciendo referencia a la Fig. 1, cuando se somete a HT (por ejemplo, en un horno usando una(s) temperatura(s) de 550 a 800 grados C, más preferiblemente de 580 a 800 grados C), la capa 9 que incluye DLC superior o externa se calcina debido a la combustión por las altas temperaturas usadas durante el HT. En particular, al menos la capa 9 de DLC hidrogenado actúa como combustible que después de la combustión con oxígeno de la atmósfera durante el HT produce dióxido de carbono y agua. Esta reacción exotérmica, provocada por la combustión de carbono hidrogenado de al menos la capa 9 de DLC, provoca la propagación espontánea de una onda de combustión a través de los reactantes iniciales. La alta temperatura desarrollada durante esta combustión calienta la capa 7 que comprende nitruro de zirconio a una(s) temperatura(s) bastante por encima de la temperatura de tratamiento térmico usada en el horno. Por ejemplo, la combustión del DLC 9 puede calentar parte o toda la capa 7 que comprende nitruro de zirconio a una temperatura de al menos aproximadamente 1200 grados C, más preferiblemente al menos aproximadamente 1500 grados C y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 2.000 grados C.

Debido a que la capa 7 que comprende nitruro de zirconio se calienta a dicha alta temperatura debido a la combustión de DLC durante el HT, la capa 7 que comprende nitruro de zirconio se transforma durante el HT en una nueva capa post-HT 11 que comprende óxido de zirconio. La nueva capa post-HT 11 que comprende óxido de zirconio puede incluir también nitrógeno (y/o otros dopantes) en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención (por ejemplo, ZrO<sub>2</sub>:N; ZrO<sub>2</sub>:N o cualquier otra estequiometría adecuada). La nueva capa post-HT 11 que comprende óxido de zirconio (opcionalmente con nitrógeno) es sorprendentemente resistente al rayado proporcionando de esta manera

un artículo recubierto tratado térmicamente resistente al rayado. Se observa que la expresión “óxido de zirconio” como se usa en la presente incluye  $ZrO_2$  y/o cualquier otra estequiometría donde el Zr está oxidado al menos parcialmente. En la presente, cualquier descripción de la capa 11 puede aplicarse también a la capa 11'; árido igualmente, cualquier descripción de la capa 7 puede aplicarse a la capa 7'.

La capa post-HT 11 que comprende óxido de zirconio puede incluir de 0-30% de nitrógeno en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención, más preferiblemente de 0-20% de nitrógeno, aún más preferiblemente de 0-10% de nitrógeno, y todavía más preferiblemente aproximadamente de 1-5% de nitrógeno en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención. La capa post-HT 11 que comprende óxido de zirconio puede incluir aproximadamente de 10-70% de Zr, más preferiblemente aproximadamente de 20-60% de Zr, aún más preferiblemente aproximadamente de 30-55% de Zr, y todavía más preferiblemente aproximadamente de 30-45% de Zr en términos de % atómico. Además, la(s) capa(s) post-HT 11 que comprenden óxido de zirconio en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención puede incluir aproximadamente de 10-85% de oxígeno, más preferiblemente aproximadamente de 30-80% de oxígeno, aún más preferiblemente aproximadamente de 40-70% de oxígeno, y todavía más preferiblemente aproximadamente del 50 al 70% de oxígeno.

En ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención, la capa post-HT 11 que comprende óxido de zirconio incluye una estructura cristalina cúbica nanocristalina (aunque la capa pre-HT que comprende nitruro de zirconio no, en ciertos casos). Como se ha explicado anteriormente, el nitruro de zirconio típicamente no crece en fase cúbica a no ser que a una temperatura de al menos 2.000 grados C aproximadamente. Sorprendentemente se ha descubierto que la combustión generada por el DLC durante el HT provoca que al menos parte de la capa pre-HT que comprende nitruro de zirconio 7 se caliente suficientemente para provocar que crezca en la fase cúbica y se convierta en una capa post-HT 11 que comprende una estructura cristalina cúbica nanocristalina que incluye óxido de zirconio (con o sin nitrógeno) que es muy resistente al rayado en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención.

Sorprendentemente se ha descubierto que el uso de nitruro de zirconio (por ejemplo,  $ZrN$ ) en la capa pre-HT 7 es especialmente beneficioso con respecto a permitir que se forme una capa post-HT 11 de fase transformada que incluye Zr que es muy resistente al rayado.

El artículo recubierto final HT (o incluso sin HT) de la Fig. 1 es resistente al rayado y puede usarse en diversas aplicaciones, que incluyen, aunque sin limitación, unidades de ventana de IG, parabrisas de vehículos laminadas, otros tipos de ventanillas de vehículo, .... aplicaciones en mobiliario, y/o similares.

Sólo con objetivo de ejemplo, a continuación se muestran ciertos ejemplos de espesores para el artículo recubierto post-HT mostrado en el lado derecho de la Fig. 1, presentándose las capas en orden desde el sustrato de vidrio hacia fuera.

#### Recubrimiento de Ejemplo (Fig. 1) – Espesores de Capa (Pre-HT)

| Capa                 | General  | Más Preferido | Aún Más Preferido |
|----------------------|----------|---------------|-------------------|
| Dieléctrico (capa 3) | 50-500 Å | 100-300 Å     | 180-220 Å         |
| DLC (capa 5)         | 0-300 Å  | 15-100 Å      | 20-45 Å           |
| $ZrO:N$ (capa 11)    | 50-800 Å | 70-600 Å      | 100-350 Å         |

Puede observarse a partir de lo anterior que la capa post-HT 11 que incluye Zr es típicamente más gruesa que la capa pre-HT 7 que incluye Zr. En otras palabras, el espesor de la capa que incluye Zr aumenta durante el HT. En ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención, el espesor de la capa que incluye Zr (por ejemplo, de la capa 7 a la capa 11) puede aumentar al menos aproximadamente el 5% durante o debido al HT, más preferiblemente al menos aproximadamente el 10%, y todavía más preferiblemente al menos aproximadamente el 40%. Este aumento de los espesores se provoca por la transformación de la capa 7 en la capa 11, donde el oxígeno migra hacia la capa post-HT 11 (es decir, migra más oxígeno hacia la capa post-HT 11 que nitrógeno sale, en términos de % atómico y/o tamaño).

Mientras la capa 5 de DLC se muestra estando presente en el artículo recubierto post-HT en la Fig. 1, no es necesario que esté presente en el artículo recubierto post-HT en modos de realización alternativos de esta invención. Si la capa 5 de DLC pre-HT alcanza una temperatura suficiente y/o se expone a suficiente oxígeno durante el HT, puede someterse a combustión con lo que provocaría que disminuyera el espesor o incluso desapareciera debido al HT en ciertos casos. En dichos casos, las capas pre-HT 5, 7 y/o 9 pueden transformarse eficazmente durante el HT en la capa post-HT 11 que incluye óxido de zirconio (es similar al modo de realización de Fig. 5 en este aspecto).

En ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención, la capa 11 tratada térmicamente que comprende óxido de zirconio incluye  $Zr_xO_y$ , donde y/x es de aproximadamente 1,2 a 2,5, más preferiblemente de aproximadamente 1,4 a 2,1.

La Fig. 2 ilustra otro modo de realización de ejemplo de acuerdo con esta invención. El modo de realización de Fig. 2 es similar al modo de realización de Fig. 1, excepto que se proporcionan pre-HT una(s) capa(s) adicional 7' que incluye ZrN y una(s) capa(s) adicional 5' que incluye DLC. En otras palabras, el modo de realización de Fig. 2 incluye varios conjuntos de capas alternas que comprenden DLC y ZrN pre-HT. De esta manera, después del HT, puede proporcionarse una(s) capa(s) adicional 11' que incluye óxido de zirconio y una capa 5' adicional que incluye DLC como se muestra en el lado derecho de la Fig. 2. Las capas 5', 7', y 11' son similares a las capas 5, 7, y 11, respectivamente, analizadas anteriormente, en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención. Sin embargo, es posible que una o ambas capas de DLC hidrogenado 5, 5' puedan someterse a combustión y sustancialmente desaparecer o sustancialmente disminuir de espesor debido al HT en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención cuando se usan altas temperaturas y/o largos tiempos de calentamiento de manera que sólo queda una capa de ZrO (por ejemplo, véase la Fig. 5), aunque puede quedar algo de DLC como se muestra en la Fig. 2. Sin embargo, como se muestra en el modo de realización de Fig. 2, al menos la capa externa 9 de DLC hidrogenado típicamente se calcina debido a la combustión y genera la energía/calor necesario para provocar que una de más de la(s) capa(s) 7, 7' de ZrN se transforme en la(s) capa(s) 11, 11' que incluye ZrO como se ha explicado anteriormente.

Haciendo referencia aún al modo de realización de Fig. 2, en ciertos modos de realización de ejemplo no limitantes de esta invención, el oxígeno de la atmósfera se difunde hacia dentro a través de la(s) capa(s) para ayudar a las capas pre-HT 7 y 7' de nitruro de zirconio a transformarse, ayudadas por el calor generado por la combustión analizada anteriormente, en las capas post-HT 11 y 11' que comprenden óxido de zirconio. Sin embargo, en otros modos de realización de ejemplo de esta invención, la capa pre-HT 7' de nitruro de zirconio no necesita transformarse de fase durante el HT; en tales modos de realización, la capa post-HT 11' sería similar a la capa pre-HT 7' y está compuesta esencialmente de nitruro de zirconio. En otros modos de realización más de esta invención, la capa 11' puede transformarse parcialmente y, de esta manera, incluir una mezcla de nitruro de zirconio y óxido de zirconio.

Las Figs. 3-5 ilustran otro modo de realización de ejemplo de esta invención. El artículo recubierto pre-HT de este modo de realización es el mismo que el del modo de realización de Fig. 2 descrito anteriormente. La Fig. 3 es un gráfico de XPS que ilustra la composición química de un artículo recubierto pre-HT de ejemplo de acuerdo con el modo de realización de Fig. 5. Sin embargo, en contraste con el modo de realización ilustrado en la Fig. 2, en el modo de realización de Fig. 5 durante el HT todas las capas de DLC se someten a combustión y desaparecen esencialmente. Esto a su vez crea una cantidad significativa de calor que se acopla con el oxígeno que difunde adentro del recubrimiento desde la atmósfera circundante provocando que cada una de las capas pre-HT de nitruro de zirconio se transforme de fase durante el HT formando al menos una capa post-HT 11 que comprende óxido de zirconio (que puede estar dopada o no con N). En el modo de realización de Fig. 5, las capas pre-HT 5, 7', 5', 7 y 9 se unen o finalmente dan como resultado una capa post-HT 11 bastante gruesa que comprende óxido de zirconio. La Fig. 4 es un gráfico de XPS que ilustra la composición química de un artículo recubierto post-HT de ejemplo de acuerdo con el modo de realización de Fig. 5.

En el modo de realización de Figs. 3-5, puede observarse en la Fig. 4 que el carbono residual permanece en la capa 11 de óxido de zirconio después del HT debido a la presencia de la(s) capa(s) pre-HT de DLC. En ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención, la capa 11 de óxido de zirconio incluye del 0,25 al 20% de C, más preferiblemente del 0,25 al 10% de C, y todavía más preferiblemente del 0,25 al 5% de C.

La Fig. 6 es una vista de sección transversal de otro modo de realización de ejemplo de esta invención. En el modo de realización de Fig. 6, la capa 5 que comprende DLC se localiza directamente en el sustrato de vidrio 1. Algunos átomos de carbono pueden subimplantarse en el sustrato en ciertos casos de ejemplo para mejorar el enlace. La capa 7 que incluye nitruro de zirconio se localiza entre y en contacto con las capas 5 y 9 de DLC en este modo de realización de ejemplo. Durante el tratamiento térmico, al menos la capa 9 externa que incluye DLC actúa como combustible para provocar que al menos la capa 7 se transforme en una nueva capa post-HT 11 que comprende óxido de zirconio como se muestra en la Fig. 6 y se ha descrito anteriormente. La capa 5 de DLC, durante el HT, puede actuar como combustible y/o puede fundirse en el vidrio y/o capa 7, 11 durante el HT como resultado de la combustión.

Cuando la capa 5 se funde en el vidrio 1 durante el HT, el resultado es una capa de interfase de transición próxima a la superficie del sustrato que comprende oxocarburo de silicio. En ciertos modos de realización de esta invención, la capa 5 de DLC puede funcionar como una barrera para Na para evitar que cantidades significativas de Na migren del vidrio a la capa que incluye zirconio durante el HT, para reducir la probabilidad de dañar la capa que incluye Zr.

En ciertos otros casos, es posible que la capa 5 de DLC se contraiga aunque no desaparezca totalmente durante el HT en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención.

En el modo de realización de Fig. 6, la capa 5 de DLC puede ser de aproximadamente 20 a 60 Å de espesor, más preferiblemente de 28 a 34 Å de espesor, o puede ser de cualquier otro espesor adecuado; la capa 7 que incluye ZrN puede ser de aproximadamente 100 a 200 Å de espesor, más preferiblemente de aproximadamente 150 a 190 Å de espesor, todavía más preferiblemente de aproximadamente 160 a 170 Å de espesor, o puede ser de cualquier otro espesor adecuado; y la capa 9 de DLC puede ser de 50 a 200 Å de espesor, más preferiblemente de 80 a 120 Å de espesor, todavía más preferiblemente de 90 a 110 Å de espesor, o cualquier otro espesor adecuado en ciertos casos, a modo de ejemplo. En ciertos casos, si el espesor de la capa inferior 5 de DLC está fuera del intervalo de 28 a 34 Å, una turbidez indeseable puede aumentar rápidamente, especialmente en el lado inferior.



La Fig. 7 es una vista de sección transversal de otro modo de realización de ejemplo de esta invención. El modo de realización de Fig. 7 es similar al modo de realización de Fig. 6, excepto por la omisión de la capa inferior 5 de DLC. De esta manera, en el modo de realización de Fig. 7, la capa 7 que comprende nitruro de zirconio se localiza directamente en el sustrato de vidrio 1 antes del HT.

Cada uno de los modos de realización mencionados anteriormente proporcionan un artículo recubierto tratable térmicamente que es muy resistente al rayado después del HT. Por ejemplo, los artículos recubiertos post-HT de acuerdo con ciertos modos de realización de esta invención pueden tener una carga de rayado crítica usando una esfera de alúmina de al menos aproximadamente 15 libras, más preferiblemente al menos 18 libras, aún más preferiblemente al menos 20 libras, aún más preferiblemente al menos 22,5 libras, y todavía más preferiblemente al menos 30 libras. Además, los artículos recubiertos de acuerdo con ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención son estables a UV, y no se degradan significativamente tras la exposición a UV. En ciertos modos de realización de ejemplo, los artículos recubiertos descritos en este documento pueden tener un ángulo de contacto post-HT de  $\theta$  con una gota sésil de agua de aproximadamente 25 a 60 grados; y en ocasiones el ángulo de contacto es menor de 35 grados.

Además, en ciertos modos de realización de ejemplo, se proporciona una buena óptica porque no está presente tinción amarilla post-HT aunque pueda estar presente DLC amarillento al menos en la versión pre-HT del producto. El artículo recubierto resultante tratado térmicamente es sorprendentemente transmisivo para la luz visible. Por ejemplo, el artículo recubierto tratado térmicamente puede tener una transmisión visible de al menos el 50%, más preferiblemente de al menos el 60%, aún más preferiblemente de al menos el 70%, más preferiblemente al menos el 75%, y en ocasiones al menos el 80% de acuerdo con ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención. De acuerdo con ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención, los artículos recubiertos post-HT tienen un valor transmisivo  $a^*$  de -5 a +2, más preferiblemente de -4 a 0, y todavía más preferiblemente de -3,5 a -1; y un valor transmisivo  $b^*$  de -8 a +8, más preferiblemente de -3 a +3, y todavía más preferiblemente de -2 a +2. En otras palabras, los artículos recubiertos tratados térmicamente de acuerdo con ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención parecen visualmente muy similares al vidrio transparente no recubierto, aunque las numerosas capas con objetivo de durabilidad se proporcionen en los mismos.

Otro aspecto único de ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención es el enorme aumento en la transmisión visible provocado por el tratamiento térmico. En ciertos modos de realización de ejemplo, la transmisión visible aumenta en al menos aproximadamente el 20% de transmisión visible debido al HT, más preferiblemente al menos el 30%, y todavía más preferiblemente al menos el 40%. Por ejemplo, en ciertos ejemplos de esta invención que se han hecho, la transmisión visible pre-HT ha sido de aproximadamente del 36-37%. Después del tratamiento térmico durante aproximadamente 400 segundos a aproximadamente 640 grados C, la transmisión visible post-HT era aproximadamente del 77-81%. En cada caso, la transmisión visible aumentaba en aproximadamente el 40-45% debido al HT. Con objetivos de ejemplo y comprensión, si un artículo recubierto pre-HT tenía una transmisión visible del 36% y después del HT el artículo recubierto post-HT tenía una transmisión visible del 80%, entonces la transmisión visible aumentaba un 44% (es decir,  $80\% - 36\% = 44\%$ ) debido al HT. La razón aparente para este aumento significativo en la transmisión visible debido al HT es la desaparición de al menos parte del DLC debido al HT por la combustión del mismo mencionada anteriormente. El DLC bloquea la transmisión visible en alguna medida, y su combustión y desaparición durante el HT permite que la transmisión visible del artículo recubierto HT resultante aumente significativamente como se ha mostrado anteriormente. De esta manera, la combustión de DLC no sólo actúa como combustible que permite la transformación de la capa que incluye Zr, sino que permite también que la transmisión visible aumente significativamente.

Puede usarse cualquier tipo de sustrato de vidrio 1 adecuado en diferentes modos de realización de esta invención. Por ejemplo, pueden usarse diversos tipos de vidrio de sílice sodicocálcico o vidrio de borosilicato para el sustrato 1. Sin embargo, en ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención, el recubrimiento de cualquiera de los modos de realización mencionados anteriormente puede soportarse mediante un tipo de sustrato de vidrio especial que tiene una transmisión visible muy alta y un color muy transparente. En particular, en tales ciertos modos de realización de ejemplo de esta invención, el sustrato de vidrio 1 puede ser cualquiera de los vidrios descritos en la WO2005/033030 perteneciente a un mismo titular. En ciertos modos de realización preferidos, el vidrio resultante tiene una transmisión visible de al menos el 85%, más preferiblemente al menos el 88%, y todavía más preferiblemente al menos el 90% (por ejemplo, a un espesor de referencia de aproximadamente 0,219 pulgadas ó 5,56 mm). La ventaja de usar tal sustrato de vidrio 1 es que se provoca que el producto HT resultante tenga una apariencia visual similar a la del vidrio transparente no recubierto - aunque el recubrimiento se proporcione en el mismo. Además del vidrio base, a continuación se muestran ejemplos del lote de vidrio y/o vidrio final (en términos de porcentaje en peso de la composición de vidrio total, a no ser que de lo contrario se muestre como ppm):

## Colorantes y Cerio Oxidante de Ejemplo en Sustrato de Vidrio

|    | Ingrediente                                  | General       | Preferido     | Más Preferido  | Mejor         |
|----|----------------------------------------------|---------------|---------------|----------------|---------------|
| 5  | hierro total<br>( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ): | 0,01 – 0,20 % | 0,01 – 0,15 % | 0,02 – 0,12 %  | 0,03 a 0,10 % |
|    | óxido de cobalto:                            | 0 a 15 ppm    | 0,1 a 10 ppm  | 0,5 a 5 ppm    | 0,5 a 3 ppm   |
| 10 | óxido de cerio:                              | 0,005 – 1,0 % | 0,01 – 1,0 %  | 0,01 – 0,5 %   | 0,05 – 0,2 %  |
|    | óxido de erbio:                              | 0 a 1,0 %     | 0,01 – 0,30 % | 0,02 – 0,20 %  | 0,02 – 0,15 % |
| 15 | óxido de titanio:                            | 0 a 0,5 %     | 0 a 0,2 %     | 0,001 a 0,05 % | 0,01 a 0,02 % |
|    | óxido de cromo:                              | 0 a 10 ppm    | 0 a 8 ppm     | 0 a 5 ppm      | 1 a 5 ppm     |
|    | vidrio rédox:                                | $\leq 0,20$   | $\leq 0,12$   | $\leq 0,10$    | $\leq 0,08$   |
| 20 | % de FeO:                                    | 0,0001-0,05%  | 0,0001-0,01%  | 0,001-0,008%   | 0,001-0,003%  |

Se observa que en otros modos de realización de esta invención, pueden añadirse capas adicionales (no mostradas) a los artículos recubiertos analizados anteriormente, y/o cierta(s) capa(s) pueden suprimirse.

## Ejemplo 1

Con objetivo de ejemplo, y sin limitación, el siguiente artículo recubierto de ejemplo se preparó y ensayó de acuerdo con un modo de realización de ejemplo de esta invención. Este Ejemplo 1 es similar al modo de realización de Fig. 5.

El sustrato de vidrio 1 se limpió/lavó. Después se atacó con haz de iones usando gas argón para limpiar la superficie del mismo. Después, una capa de barrera 3 de nitruro de silicio (dopado con Al) de aproximadamente 100 Å de espesor, una capa 5 de DLC (de tipo ta-C:H) de aproximadamente 70 Å de espesor, una capa 7' de nitruro de zirconio de aproximadamente 100 Å de espesor, otra capa 5' de DLC (de tipo ta-C:H) de aproximadamente 70 Å de espesor, otra capa 7 de nitruro de zirconio de aproximadamente 100 Å de espesor, y una capa externa 9 de sacrificio de DLC (de tipo ta-C:H) de aproximadamente 70 Å de espesor se formaron en un sustrato de vidrio (véase la Fig. 5). Las capas 7 y 7' de ZrN se formaron por pulverización catódica de una diana de Zr en una atmósfera que incluyó N y Ar, y las capas de DLC se formaron por deposición de haz de iones usando una tensión ánodo-cátodo de aproximadamente 3.000 V y gas acetileno de materia prima.

La Fig. 3 es un gráfico de XPS que ilustra la composición química pre-HT del artículo recubierto de acuerdo con este Ejemplo. Como puede observarse en la Fig. 3, los picos de carbono (C) indican las capas de DLC 5 y 5', mientras que los picos de Zr indican las capas 7 y 7' de ZrN. Se observa que el contenido de C aumenta en el borde izquierdo del gráfico de la Fig. 3 que muestra la fina capa de sacrificio 9 de DLC en la capa más externa del recubrimiento pre-HT. El alto contenido de oxígeno en el lado derecho del gráfico indica el sustrato de vidrio, y la combinación de picos de Si y N en la misma área indica la capa de barrera 3 opcional de nitruro de silicio.

El artículo recubierto de Ejemplo 1 se sometió entonces a HT a aproximadamente 625 grados C durante aproximadamente cuatro minutos.

La Fig. 4 es un gráfico de XPS del artículo recubierto de la Fig. 3 (es decir, de este Ejemplo 1) después del HT. La Fig. 4 ilustra que la capa de recubrimiento 9 de DLC se calcinó durante el HT debido a la combustión, y que las capas pre-HT 5, 7', 5' y 7' se fusionaron o se transformaron en una capa gruesa compuesta esencialmente por óxido de zirconio 11 resistente al rayado que estaba ligeramente dopada con nitrógeno (véase el artículo recubierto a la derecha en la Fig. 5 que es el artículo post-HT). Puede observarse en la Fig. 4 que carbono residual se quedó en la capa 11 de óxido de zirconio debido a las capas de DLC previas que estaban presentes antes del tratamiento térmico.

## Ejemplo 2

El Ejemplo 2 se preparó de acuerdo con el modo de realización de Fig. 6. En un sustrato de vidrio transparente de 10 mm de espesor que tenía una composición similar a la analizada anteriormente, se formaron las capas 5, 7 y 9 como se muestra en la Fig. 6. La capa 5 de DLC era de 34 Å de espesor, la capa 7 de ZrN era de 160 Å de espesor, y la capa 9 de DLC era de 100 Å de espesor. Las dos capas de DLC se formaron por deposición de haz de iones usando gas acetileno, mientras que la capa 7 de nitruro de zirconio se formó por pulverización catódica usando una potencia de aproximadamente 3 kW. Después del tratamiento térmico, el artículo recubierto incluía el sustrato 1 y la capa 11 de óxido de zirconio que incluía algo de nitrógeno como se muestra en el lado derecho de la Fig. 6.

## ES 2 343 335 T3

Después del HT, basándose en tres muestras diferentes de este ejemplo, el artículo recubierto de este ejemplo tenía una transmisión visible media de aproximadamente el 78,61%, una carga de rayado crítica (CSL) 31 libras y un valor de turbidez de 1,6.

### 5 Ejemplo 3

El Ejemplo 3 se preparó de acuerdo con el modo de realización de Fig. 7. En un sustrato de vidrio 1 transparente de 10 mm de espesor que tenía una composición similar a la analizada anteriormente, se formaron las capas 7 y 9 como se muestra en la Fig. 7, la capa 7 de ZrN era de 160 Å de espesor, y la capa 9 de DLC era de 60-100 Å de espesor. Al igual que en los otros ejemplos, la capa de nitruro de zirconio se formó por pulverización catódica. Después del tratamiento térmico, el artículo recubierto incluía el sustrato 1 y la capa 11 de óxido de zirconio que incluía algo de nitrógeno como se muestra en el lado derecho de la Fig. 7.

Después del HT, basándose en tres muestras diferentes de este ejemplo, el artículo recubierto de este ejemplo tenía una transmisión visible media de aproximadamente 81,35%, una carga de rayado crítica (CSL) de 10,8 libras y un valor de turbidez de 0,44.

En ciertos modos de realización de ejemplo no limitantes de esta invención, los artículos recubiertos después del HT pueden tener una transmisión visible de al menos 70%, más preferiblemente de al menos 75%. En ciertos modos de realización de ejemplo no limitantes de esta invención, los artículos recubiertos después del HT pueden tener un valor de turbidez no mayor de 2,5, más preferiblemente no mayor de 1,75, y en ocasiones no mayor de 1,0.

Mientras la invención se ha descrito en relación con lo que actualmente se considera que son los modos de realización más prácticos y preferidos, debe entenderse que la invención no se limita a los modos de realización divulgados, sino que por el contrario, pretende cubrir diversas modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas dentro del espíritu y el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Más modos de realización a título de ejemplo pueden tener las estructuras siguientes:

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de un artículo recubierto, comprendiendo el procedimiento:

proporcionar un recubrimiento soportado por un sustrato, el recubrimiento comprendiendo una capa combustible de carbono de tipo diamante (DLC) y una capa que comprende al menos una de: (a) Zr, y (b) un nitruro metálico, a transformarse de fase durante el tratamiento térmico;

calentar la capa combustible y la capa a transformarse de fase con el fin de causar combustión de la capa combustible provocando así que la capa combustible genere calor tras la combustión de la misma;

usar calor generado por combustión de la capa combustible para ayudar a la transformación de fase de la capa que comprende al menos una de (a) Zr, y (b) un nitruro metálico, de manera que se forme una nueva capa transformada de fase;

y en la que la nueva capa transformada de fase comprende al menos una de (i) óxido de zirconio, (ii) una estructura cristalina cúbica, y (iii) un óxido del metal.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la capa combustible comprende carbono de tipo diamante hidrogenado (DLC).

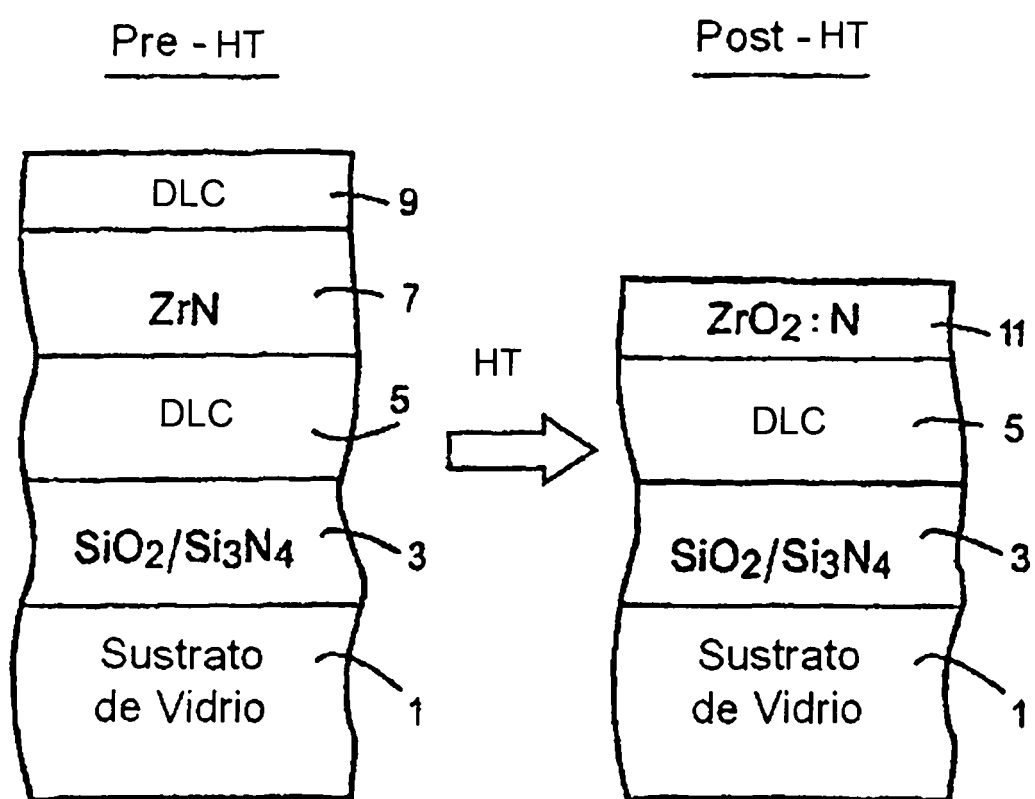


Fig. 1

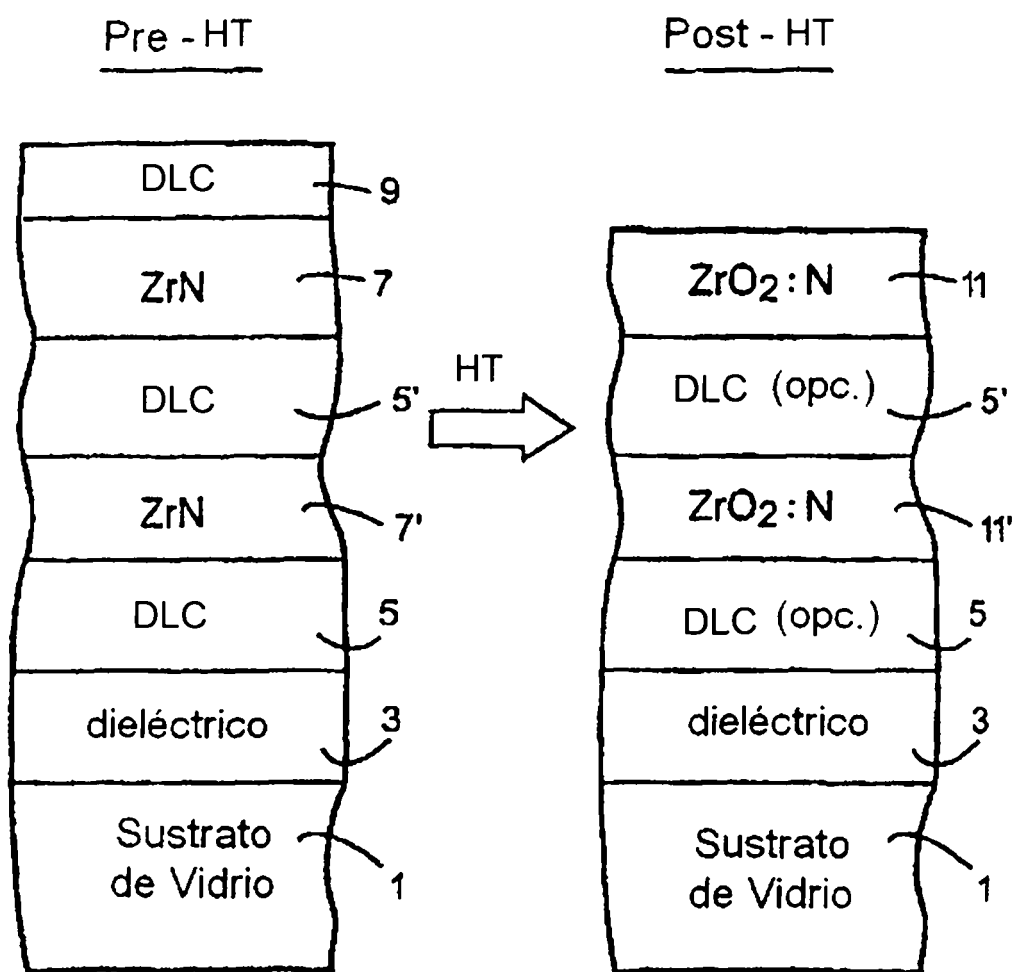


Fig. 2

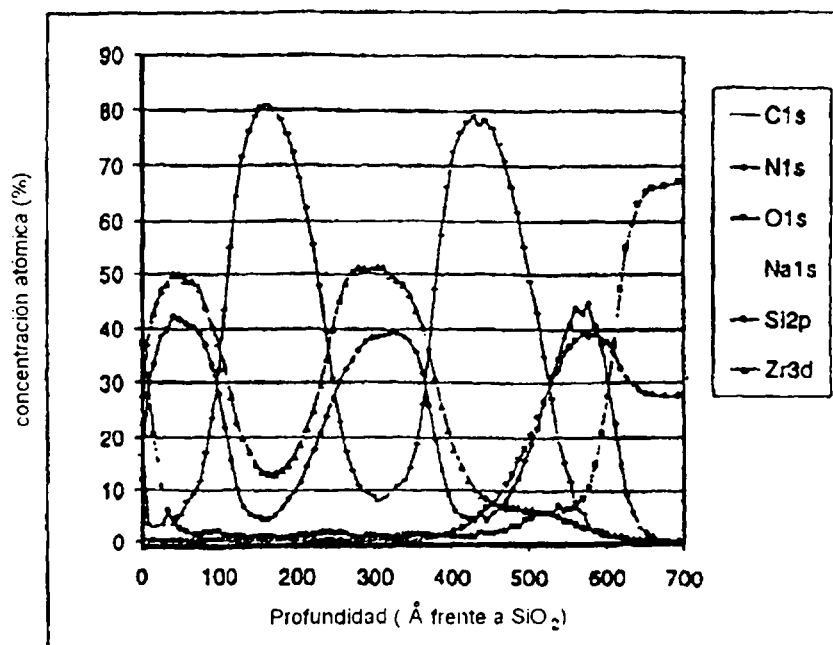


Fig. 3

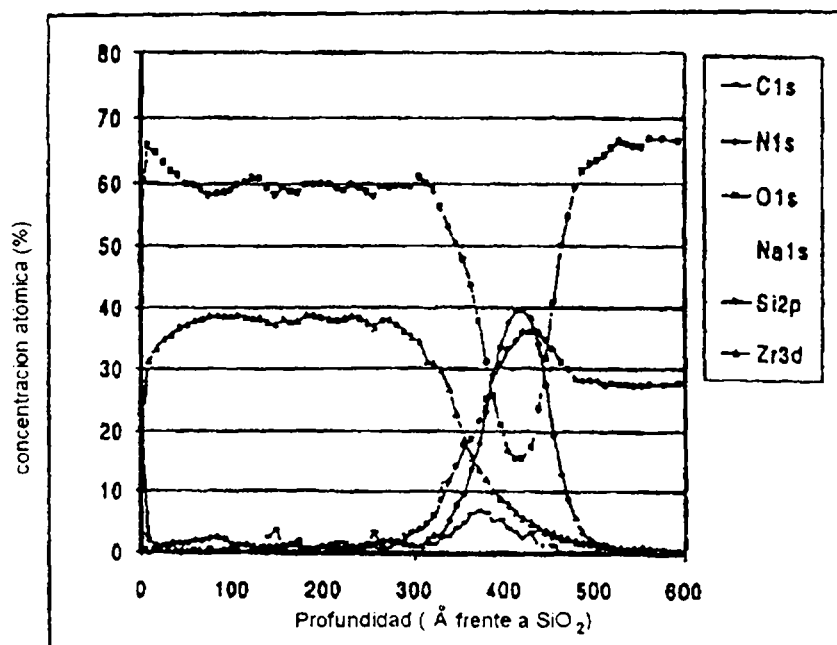


Fig. 4

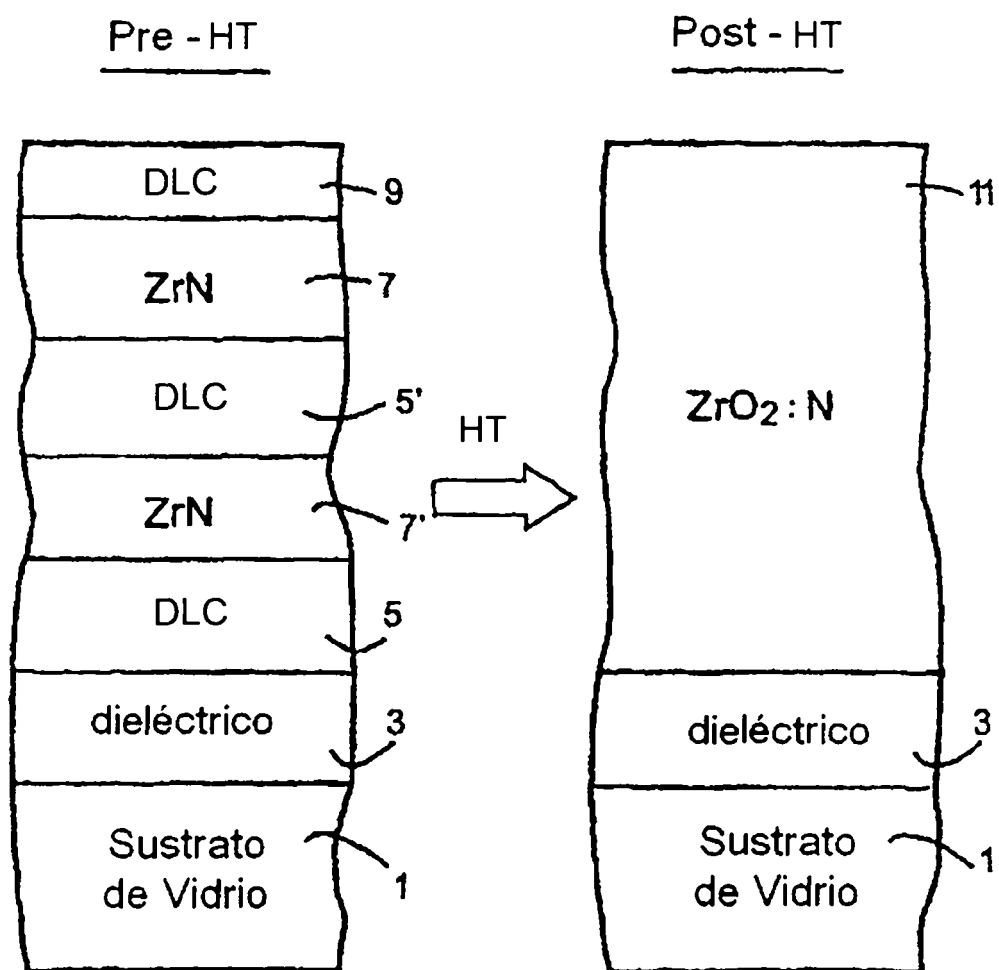


Fig. 5



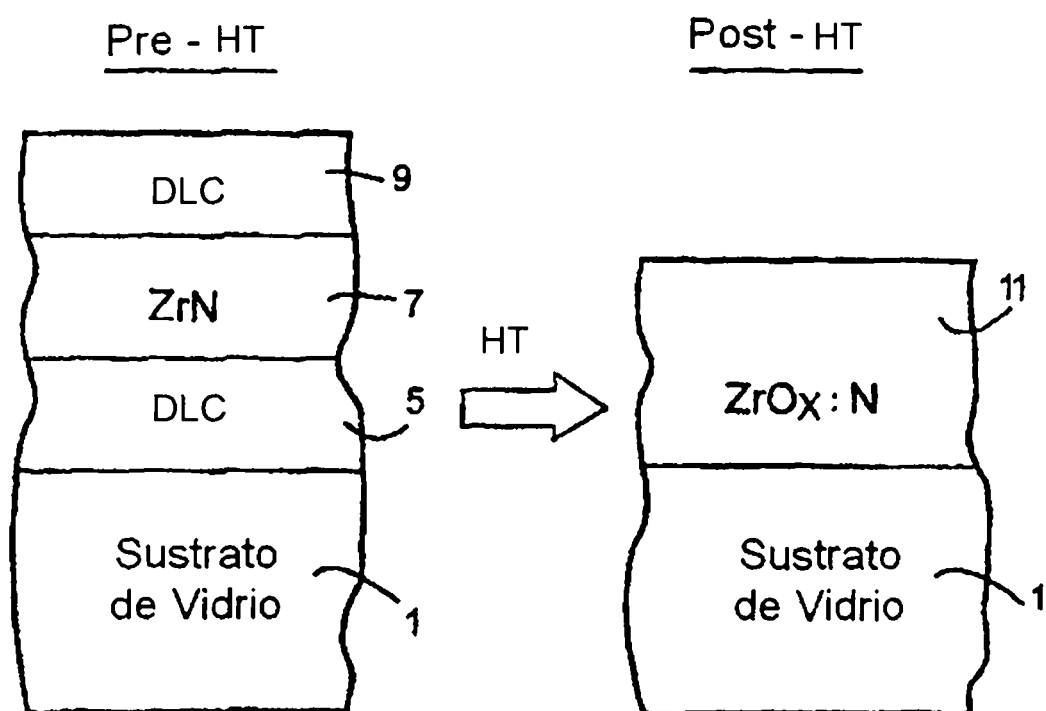


Fig. 6

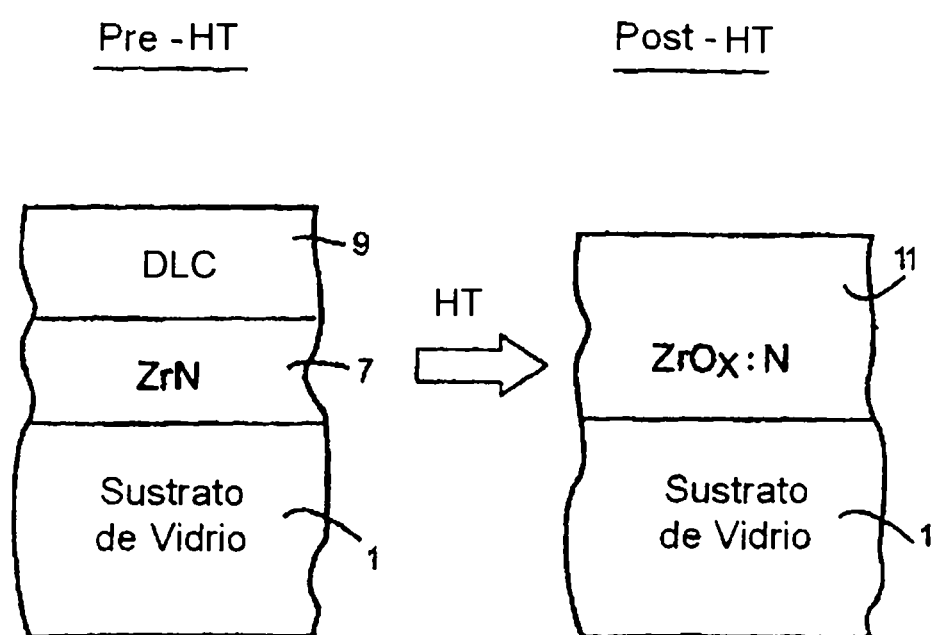


Fig. 7