

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 151**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.05.2009 PCT/US2009/002912**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2009 WO09157970**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2009 E 09770509 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **07.11.2018 EP 2303791**

54 Título: **Artículo revestido con revestimiento de baja emisividad que incluye óxido de circonio y/o oxinitruro de silicio-circonio y métodos de fabricación del mismo**

30 Prioridad:

**25.06.2008 US 213879**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:  
**10.05.2019**

73 Titular/es:

**GUARDIAN EUROPE S.À.R.L. (50.0%)  
Atrium Business Park, Extimus Building, 19, rue  
du Puits Romain  
8070 Bertrange, LU y  
GUARDIAN GLASS, LLC (50.0%)**

72 Inventor/es:

**DISTELDORF, BERND;  
LINGLE, PHILIP J.;  
LAO, JINGYU y  
BOYCE, BRENT**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

## DESCRIPCIÓN

Artículo revestido con revestimiento de baja emisividad que incluye óxido de circonio y/o oxinitruro de silicio-circonio y métodos de fabricación del mismo

5

Esta solicitud hace referencia a un artículo revestido que incluye al menos una capa reflectante de infrarrojos (IR) de un material como plata o similar en un revestimiento de baja emisividad. Al menos una capa del revestimiento es de o incluye oxinitruro de silicio-circonio (p.ej.,  $ZrSiO_xN_y$ ). En determinados modos de realización de ejemplo, la disposición de una capa que comprende oxinitruro de silicio-circonio permite que se use una capa que tiene un índice de refracción y absorción de radiación ultravioleta (UV) elevados. Cuando se proporciona una capa que comprende oxinitruro de silicio-circonio como la capa superior o de recubrimiento del artículo revestido (p.ej., sobre una capa basada en nitruro de silicio), esto resulta en una estabilidad térmica y química mejorada en determinados modos de realización de ejemplo. De este modo, en determinados modos de realización de ejemplo, puede mejorarse la absorción de UV, por ejemplo, si se desea. Los presentes artículos revestidos pueden usarse en el contexto de unidades de ventana de vidrio de aislamiento (IG, en inglés), ventanas de vehículo u otras aplicaciones adecuadas como aplicaciones en ventana monolítica, ventanas laminadas y/o similares.

10

15

**Antecedentes y resumen de modos de realización de ejemplo de la invención**

20

25

Se conocen en la técnica artículos revestidos para su uso en aplicaciones en ventanas como unidades de ventana de vidrio de aislamiento (IG), ventanas de vehículo, ventanas monolíticas y/o similares. En determinados ejemplos, los diseñadores de artículos revestidos a menudo persiguen una combinación de una alta transmisión visible, baja emisividad (o baja emitancia) y/o baja resistencia laminar ( $R_s$ ). La alta transmisión visible puede permitir que se usen artículos revestidos en usos donde se deseen estas características, como en aplicaciones en ventanas de vehículos o arquitectónicas, mientras que las características de baja emisividad (baja-E) y baja resistencia laminar permiten que dichos artículos revestidos bloqueen cantidades significativas de radiación IR para reducir el calentamiento no deseable de los interiores de edificios o vehículos, por ejemplo. De este modo, normalmente para revestimientos usados en vidrio arquitectónico para bloquear cantidades significativas de radiación IR, es recomendable a menudo una alta transmisión en el espectro visible. Sin embargo, también es deseable la baja transmitancia y/o alta reflectancia en la(s) parte(s) IR y/o cerca de la(s) parte(s) IR del espectro para reducir, por ejemplo, el calentamiento no deseable de los interiores de un edificio o vehículo.

30

35

Desafortunadamente, los revestimientos de baja emisividad no bloquean cantidades significativas de radiación ultravioleta (UV). En otras palabras, los revestimientos de baja emisividad normalmente proporcionan solo una protección UV moderada o insignificante, puesto que los materiales usados en las pilas de capas son transparentes para longitudes de onda cortas (p.ej., por debajo de 400 nm). En concreto, los materiales usados en tales pilas de capas como óxido de estaño y óxido de titanio no pueden proporcionar protección UV adecuada dado el pequeño grosor de dichos materiales exigido para los revestimientos de baja emisividad. Por lo tanto, incluso cuando se proporcionan dichos revestimientos en ventanas como ventanas de IG o ventanas de vehículos, pasan cantidades significativas de radiación UV a través de la ventana y hacia el edificio o vehículo. La radiación UV tiende a dañar los muebles y otros elementos en el interior de los edificios o vehículos.

40

Los materiales como el óxido de vanadio y óxido de cerio absorben cantidades significativas de radiación UV. Sin embargo, mientras que dichos materiales se caracterizan por un comienzo muy pronunciado de absorción de radiación UV, el comienzo de la absorción de la radiación sucede en una parte significativa en la parte visible del espectro, llevando así a una distorsión significativa de colores cuando se mira a través de dicho revestimiento (p.ej., una desviación hacia el amarillo). Por ello, las características de visión tienden a degradarse cuando se usan capas de dichos materiales.

45

El documento WO 2006/066101 hace referencia a un sistema de capas basado en plata y sugiere usar como capa superior una capa metálica basada, por ejemplo, en Zr. Se supone que la capa de Zr se oxida en aire en un periodo de tiempo y se supone que lleva a una resistencia al rayado mejorada del sustrato revestido.

50

El documento de la técnica precedente WO 2005/021456 revela el uso de  $ZrO_x$  o  $ZrO_xN_y$  como capas resistentes al rayado de un sustrato de vidrio. En este documento se sugiere aplicar una capa adicional de carbono tipo diamante (DLC, en inglés) sobre una capa de circonio y quemar el DLC durante el paso de tratamiento térmico, oxidando así la capa de nitruro de circonio aplicada.

En el documento EP 1 736 454 se revelan indicaciones similares, donde se usa un método que implica una capa de nitruro de circonio y una capa de DLC para producir una capa de óxido de circonio sobre un sustrato de vidrio. El documento US 2004/0197574 sugiere el uso de recubrimiento de capas dual de nitruro /ZrO<sub>x</sub> que se proporciona para mejorar la durabilidad química y mecánica, así como la tratabilidad térmica de un sistema de capas reflectante basado en plata.

También existe una necesidad en la técnica de una mejor estabilidad química (durabilidad química) y estabilidad térmica (estabilidad tras tratamiento térmico como el temple térmico).

En vista de lo anterior, se apreciará que existe la necesidad en la técnica de lograr un artículo revestido que incluya un revestimiento de baja emisividad que sea capaz de bloquear parte de la radiación UV de manera eficiente. Determinados modos de realización de ejemplo de esta invención hacen referencia a un artículo revestido que permite lograr propiedades de absorción UV significativas.

En modos de realización de esta invención, se ha descubierto de manera sorprendente que la disposición de una capa que consta esencialmente de, o que comprende, oxinitruro de silicio-circonio (p.ej., ZrSiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) mejora inesperadamente el bloqueo (reflexión y/o absorción) de radiación UV de manera que no degrada significativamente otras propiedades ópticas de un artículo revestido como el color y/o transmisión visible. De manera sorprendente, cuando se proporciona una capa que comprende oxinitruro de silicio-circonio como la capa superior o de recubrimiento del artículo revestido (p.ej., sobre una capa basada en nitruro de silicio), esto resulta en una estabilidad térmica y química mejorada en determinados modos de realización de ejemplo.

En determinados modos de realización de ejemplo de esta invención, una capa de oxinitruro de silicio-circonio puede ajustarse de manera que logre una cantidad deseada de bloqueo y/o absorción UV, así como una durabilidad mejorada. Se ha descubierto que el oxinitruro de silicio-circonio u óxido de circonio tiene constantes ópticas (n y k) que permiten el ajuste del comienzo de la absorción variando el contenido de oxígeno de la capa, por ejemplo. Además, se ha descubierto que el óxido de circonio, oxinitruro de circonio u oxinitruro de silicio-circonio tiene un índice de refracción (n) en un margen que es muy adaptable a revestimientos de baja emisividad, de manera que la(s) capa(s) puede(n) usarse en revestimientos de baja emisividad sin cambiar de manera significativa la apariencia visible del artículo revestido o determinados datos de rendimiento. Por lo tanto, en determinados modos de realización de ejemplo de esta invención, el borde de absorción de la curva definida por una capa de oxinitruro de silicio-circonio puede ajustarse cambiando el contenido de oxígeno de la misma, lo que puede hacerse, por ejemplo, ajustando la cantidad de oxígeno introducida en la(s) cámara(s) de pulverización catódica o *sputtering* durante la deposición por pulverización catódica reactiva de la capa. En particular, por ejemplo, a medida que el contenido de oxígeno de la capa aumenta, el borde de absorción de la curva definida por la capa de oxinitruro de silicio-circonio se mueve hacia longitudes de onda menores lejos de determinadas longitudes de onda visibles. Por lo tanto, en determinados modos de realización de ejemplo, puede llevarse a cabo un ajuste y equilibrado para lograr un equilibrio deseado entre la transmisión visible y absorción UV.

### Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 es una vista transversal de un artículo revestido según un modo de realización de ejemplo de esta invención.

La FIGURA 2 es una vista transversal de un artículo revestido según un modo de realización de ejemplo que no es de esta invención.

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

En relación ahora con los dibujos en los que los números de referencia iguales indican partes iguales a lo largo de varias vistas.

Los artículos revestidos aquí descritos pueden usarse en aplicaciones de artículo revestido como ventanas monolíticas, unidades de ventana de IG, ventanas de vehículos y/o cualquier otra aplicación adecuada que incluye uno o múltiples sustratos como sustratos de vidrio.

Determinados modos de realización de esta invención hacen referencia a un artículo revestido que incluye al menos un sustrato de vidrio que soporte un revestimiento. Normalmente, el revestimiento tiene al menos una capa reflectante de infrarrojos (IR) que refleja y/o bloquea al menos parte de la radiación IR. La(s) capa(s) reflectante(s)

de IR pueden ser de un material como plata, oro, NiCr o similar en diferentes modos de realización de esta invención. A menudo, una capa reflectante de IR se integra entre la primera y la segunda capa dieléctrica del revestimiento. En modos de realización de esta invención, se ha descubierto de manera sorprendente que la disposición de una capa 16 que consta esencialmente de, o que comprende, oxinitruro de silicio-circonio (p.ej.,  $ZrSiO_xN_y$ ) como una capa o capas dieléctricas de dicho revestimiento mejora de manera inesperada el bloqueo (reflexión y/o absorción) de radiación UV de manera que no degrade significativamente otras propiedades ópticas de un artículo revestido como el color y/o transmisión visible.

Pueden proporcionarse una o más de dichas capas de oxinitruro de silicio-circonio en un revestimiento dado en diferentes modos de realización de esta invención. Además, dicha(s) capa(s) de oxinitruro de silicio-circonio puede(n) proporcionarse en cualquier tipo de revestimiento de control solar o baja emisividad (baja emisividad o baja emitancia) en diferentes modos de realización de esta invención (p.ej., como un recubrimiento), y los revestimientos de baja emisividad específica descrita aquí son para fines de ejemplo únicamente a menos que se encuentren descritas en la(s) reivindicación(es). Cuando se proporciona una capa que comprende oxinitruro de silicio-circonio como la capa superior o de recubrimiento del artículo revestido (p.ej., sobre una capa basada en nitrato de silicio), esto resulta en una estabilidad térmica y química mejorada en determinados modos de realización de ejemplo. Se ha descubierto de manera sorprendente que el uso de una capa de oxinitruro de silicio-circonio a este respecto (p.ej., como una capa de recubrimiento) mejora la estabilidad química y estabilidad térmica, y también se ha descubierto que es estable durante el proceso de pulverización catódica.

En determinados modos de realización de ejemplo de esta invención, el contenido de oxígeno de la(s) capa(s) de oxinitruro de silicio-circonio 16 (p.ej., véase Fig. 1) se ajusta de manera que la capa que incluye oxinitruro de silicio-circonio tiene un índice de refracción (n) (a una longitud de onda de 550 nm) de aproximadamente 1,6 a 2,8, más preferiblemente de aproximadamente 1,7 a 2,5 e incluso más preferiblemente de aproximadamente 1,8 a 2,4. Además, el contenido de oxígeno de la(s) capa(s) de oxinitruro de silicio-circonio 16 se ajusta de manera que la capa que incluye oxinitruro de silicio-circonio tenga un coeficiente de extinción (k) (a una longitud de onda de 550 nm) no superior a aproximadamente 2,3, más preferiblemente no superior a aproximadamente 2,0, incluso más preferiblemente no superior a aproximadamente 1,8. Se ha descubierto que el ajuste del contenido de oxígeno del oxinitruro de silicio-circonio 16 de tal manera permite lograr una buena absorción UV en combinación con características visibles del artículo revestido que no se ven afectadas de manera adversa significativamente. Además, el ajuste del contenido de oxígeno de dicho modo causa que el oxinitruro de silicio-circonio tenga un índice de refracción que es cercano al de determinadas capas usadas a menudo en revestimientos de baja emisividad como óxidos de Ti, Sn, Zn y/o similares. Como ejemplo, el borde de absorción de una capa de oxinitruro de silicio-circonio 16 puede moverse a lo largo de un amplio margen de longitudes de onda y puede situarse por encima, por debajo o sustancialmente sobre un borde de referencia de ZnO simplemente cambiando el nivel de oxidación de la capa, permitiendo así que iguale sustancialmente a ZnO desde una perspectiva óptica en determinados ejemplos. De este modo, dicho oxinitruro de silicio-circonio puede sustituir parte de todas dichas capas en revestimientos de baja emisividad en determinadas situaciones sin afectar de manera adversa y significativa a las características visibles del artículo revestido. La protección UV que puede lograrse depende en gran parte de la posición del borde de absorción y el grosor de la capa requerido por las propiedades ópticas del revestimiento general.

Además, en la formación de la(s) capa(s) de oxinitruro de silicio-circonio 16 según determinados modos de realización de ejemplo de esta invención (p.ej., mediante pulverización catódica reactiva), la ratio de gas nitrógeno/oxígeno (p.ej.,  $N_3/O_2$ ) usada en la cámara de pulverización catódica no es superior a aproximadamente 25, más preferiblemente no superior a aproximadamente 18, más preferiblemente no superior a aproximadamente 10. En determinados modos de realización de ejemplo de esta invención, la ratio de gas nitrógeno/oxígeno (p.ej.,  $N_2/O_2$ ) utilizado en la cámara de pulverización catódica en la formación de una capa 16 de o que incluye oxinitruro de silicio-circonio es de aproximadamente 1 a 25, más preferiblemente de aproximadamente 2 a 18 y a veces de aproximadamente 2 a 10. Además, según determinados modos de realización de ejemplo de esta invención, una capa de oxinitruro de silicio-circonio 16 se caracteriza por una ratio de nitrógeno a oxígeno (porcentaje atómico) en la misma de aproximadamente 1 a 25, más preferiblemente de aproximadamente 2 a 18 y a veces de aproximadamente 2 a 10. Por supuesto, también pueden usarse otros gases como Ar en la cámara de pulverización catódica junto con oxígeno y nitrógeno cuando se deposita mediante pulverización catódica una capa de oxinitruro de silicio-circonio. En determinados modos de realización de ejemplo, la cantidad de gas Ar usada en la pulverización catódica es mayor que la cantidad de oxígeno, pero menor que la cantidad de nitrógeno usada en la formación de una capa de oxinitruro de circonio u oxinitruro de silicio-circonio 16. Por ejemplo, en determinados modos de realización de ejemplo, la ratio de gas utilizada en la deposición por pulverización catódica de una capa de oxinitruro de silicio-circonio es 40 ml Ar, 55 ml  $N_2$  y 10 ml  $O_2$ .

Además, en determinados modos de realización de ejemplo de esta invención, el pico de la curva de índice de refracción (p.ej., véase Fig. 4) para una capa de oxinitruro de silicio-circonio se encuentra a una longitud de onda menor de aproximadamente 400 nm, más preferiblemente menor de aproximadamente 375 nm y a veces menor de aproximadamente 350 nm e incluso a veces menor de aproximadamente 300 nm. Además de las propiedades ópticas ventajosas antes mencionadas, las capas de oxinitruro de silicio-circonio según diferentes modos de realización de esta invención logran buena durabilidad química y mecánica. De este modo, dichas capas pueden ser adecuadas para su uso en capas de base o capas de recubrimiento en revestimientos de baja emisividad y/o control solar, por ejemplo.

La ratio Zr/Si (porcentaje atómico) en una capa de oxinitruro de silicio-circonio es de aproximadamente 1 a 5,0, o preferiblemente de aproximadamente 1,0 a 2,0 y más preferiblemente de aproximadamente 1,25 a 1,75. Por tanto, en determinados modos de realización de ejemplo de esta invención hay más Zr que Si en una capa de o que incluye oxinitruro de silicio-circonio en términos de porcentaje atómico. Además, en determinados modos de realización de ejemplo, una capa de oxinitruro de silicio-circonio de ejemplo puede ser de aproximadamente 20 a 400 Å de grosor, más preferiblemente de aproximadamente 40 a 300 Å de grosor e incluso más preferiblemente de aproximadamente 50 a 250 Å de grosor. En determinados modos de realización de ejemplo, la capa 16 de o que incluye oxinitruro de silicio-circonio puede ser de o incluir de aproximadamente 20-45% (más preferiblemente 25-40%, más preferiblemente de aproximadamente 30-36% o 33%) Si, de aproximadamente 40-65% (más preferiblemente 45-63%, más preferiblemente de aproximadamente 50-59%, o 54%) Zr, estando el resto formado por dopante opcional como Al y/o  $Y_2O_3$ . Un ejemplo es aproximadamente 60% Zr y aproximadamente 40% Si, en la capa 16 en el modo de realización de la Fig. 1. En determinados modos de realización de ejemplo, la capa 16 (en el modo de realización de la Fig. 1 o Fig. 2) incluye de aproximadamente 2-8% (más preferiblemente de aproximadamente 3-7%, o aproximadamente 5%) Al, y de aproximadamente 2-12% (más preferiblemente de aproximadamente 4-10% o aproximadamente 6-8%)  $Y_2O_3$ .

Como se ha explicado arriba, las capas de oxinitruro de silicio-circonio según diferentes modos de realización de ejemplo de esta invención pueden usarse en varias localizaciones en revestimientos de control solar. Los revestimientos descritos a continuación se proporcionan para fines de ejemplo.

Las Figs. 1-2 son vistas transversales de un artículo revestido. El artículo revestido incluye sustrato de vidrio 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 6,0 mm de grosor) y un revestimiento multicapa (o sistema de capas) proporcionado sobre el sustrato bien de manera directa o bien indirecta. Como se muestra en la Fig. 1, el revestimiento 25 comprende una capa dieléctrica 20, capa de contacto 8 de o que incluye NiCr o un óxido de níquel-cromo (p.ej., NiCr o  $NiCrO_x$ ), capa reflectante IR 9 que incluye o de plata, y posiblemente incluye oro, o similares, una capa de contacto superior 10 de o que incluye NiCr o un óxido de níquel-cromo (p.ej., NiCr o  $NiCrO_x$ ), capa dieléctrica 15 (p.ej., de o que incluye nitruro de silicio), y una capa dieléctrica 16 de o que incluye oxinitruro de circonio-silicio que puede ser una capa de recubrimiento protectora en determinados ejemplos. Determinadas características de la capa 16 se analizan arriba cuando la capa 16 es de o incluye oxinitruro de silicio-circonio. La capa de oxinitruro de silicio-circonio 16 pueden doparse (p.ej., con Al o similares) en determinados modos de realización de ejemplo de esta invención. También pueden proporcionarse otras capas y/o materiales en determinados modos de realización de ejemplo de esta invención, y también es posible que determinadas capas sean eliminadas o divididas en determinados ejemplos.

La capa reflectante de infrarrojos (IR) 9 es preferiblemente sustancialmente o completamente metálica y/o conductora y puede comprender o constar esencialmente de plata (Ag), y posiblemente incluye oro u otro material reflectante de IR adecuado. La capa reflectante de IR 9 ayuda a permitir que el revestimiento tenga baja emisividad y/o buenas características de control solar como baja emitancia, baja resistencia laminar, etc. Sin embargo, la capa reflectante de IR 9 puede ser ligeramente oxidada en determinados modos de realización de esta invención.

Las capas de contacto superior e inferior 8 y 10 puede ser de o incluir un óxido de Ni y/o Cr. En determinados modos de realización de ejemplo, las capas de contacto superior e inferior 8, 10 pueden ser de o incluir níquel (Ni), cromo (Cr), una aleación de níquel como níquel-cromo (NiCr), aleación Haynes, un óxido de cualquiera de estos u otro(s) material(es) adecuado(s). El uso de, por ejemplo, NiCr en estas capas permite mejorar la durabilidad en determinados ejemplos y el grosor proporcionado permite lograr valores  $\Delta E^*$  bajos. Las capas de contacto 8 y 10 (p.ej., de o que incluyen Ni y/o Cr) pueden o no ser continuas en diferentes modos de realización de esta invención a lo largo de la capa reflectante de IR completa. En determinados modos de realización de ejemplo, una o ambas de las capas de NiCr 8, 10 incluye desde aproximadamente 70-81% Ni, desde aproximadamente 15-19% Cr, desde

aproximadamente 3-6% Al y posiblemente desde aproximadamente 0-4% (o 1-4%) Fe. Un ejemplo es 76,5% Ni, 17% Cr, 4,3% Al y opcionalmente sobre 2,2% Fe para una o ambas capas 8, 10.

5 Las capas dieléctricas 15 y 20 pueden ser de o incluir nitruro de silicio (p.ej., Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) y posiblemente con cualquier otro material adecuado en determinados modos de realización de ejemplo de esta invención como oxinitruro de silicio. Estas capas se proporcionan para fines de durabilidad y para proteger las capas subyacentes y también para fines antirreflectantes. En determinados modos de realización de ejemplo, las capas 15 y 20 pueden tener cada una un índice de refracción (n) de aproximadamente 1,9 a 2,2, más preferiblemente de aproximadamente 1,95 a 2,05.

10 Se ha descubierto que la disposición de una capa superior 16 de o que incluye óxido de circonio (p.ej., véase la Fig. 2) puede reducir y/o eliminar los problemas de estabilidad térmica. En particular, en determinados modos de realización de ejemplo no de acuerdo con esta invención, el uso de una capa superior que incluye óxido de circonio 16 en combinación con la capa basada en nitruro de silicio 15 y capa de contacto 10 puede resultar en un artículo revestido que puede ser tratado térmicamente de manera significativa (p.ej., temple térmico) sin sufrir daño por moteado significativo u otro daño por el tratamiento térmico (p.ej., el artículo revestido puede lograr valores de transmisión visible, a\* y/o b\* aceptables tras el tratamiento térmico como temple térmico). En determinados modos de realización de ejemplo, el índice "n" de la capa de óxido de circonio 16 es de aproximadamente 2,1 a 2,25, más preferiblemente aproximadamente 2,16 (a 550 nm).

15 Se ha descubierto que usando oxinitruro de silicio-circonio como una capa superior o de recubrimiento 16 con nitruro de silicio 15 bajo la misma como se muestra en Figs. 1, el artículo revestido logra una transmisión de luz superior y una caída significativa en la resistencia laminar, siendo ambos resultados/mejoras inesperados. También se logran ventajas de UV inesperadas como se ha analizado arriba, debido al uso de oxinitruro de silicio-circonio. Este modo de realización puede ser tratado térmicamente (temple térmico con el revestimiento sobre el mismo) en determinados modos de realización de ejemplo de esta invención.

20 También puede(n) proporcionarse otra(s) capa(s) por encima o por debajo del revestimiento ilustrado 25. De este modo, aunque el sistema de capas o revestimiento está "sobre" o "es soportado por" el sustrato 1 (directa o indirectamente), pueden proporcionarse otras capas entre ellos. Por ello, por ejemplo, el revestimiento de la Fig. 1 puede considerarse "sobre" y "soportado por" el sustrato 1 incluso si se proporcionaran otras capas entre la capa 3 y el sustrato 1. Además, se pueden eliminar determinadas capas del revestimiento ilustrado en determinados modos de realización, mientras que otras pueden añadirse entre las diversas capas o pueden dividirse las diversas capas con otras capas añadidas entre las secciones divididas en otros modos de realización de esta invención sin salir del espíritu general de determinados modos de realización de esta invención.

30 El valor o valores ΔE\* son importantes para determinar si hay estabilidad térmica, capacidad de igualación o capacidad de igualación del color sustancial tras HT, en el contexto de determinados modos de realización de esta invención (es decir, el término ΔE\* es importante en la determinación de la estabilidad del color al someterse a HT). El color se describe aquí mediante referencia a los valores a\*, b\* convencionales. Por ejemplo, el término Δa\* es indicativo de cuánto cambia el valor de color a\* debido al HT. El término ΔE\* (y ΔE) es bien entendido en la técnica. La definición del término ΔE\* puede encontrarse, por ejemplo, en WO 02/090281 y/o la patente estadounidense nº 6.475.626, cuyas divulgaciones que incorporadas aquí mediante referencia. En particular, ΔE\* corresponde a la escala CIE LAB L\*, a\*, b\*, y se representa mediante:

$$\Delta E^* = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2} \quad (1)$$

40 donde:

$$\Delta L^* = L^*_1 - L^*_0 \quad (2)$$

$$\Delta a^* = a^*_1 - a^*_0 \quad (3)$$

$$\Delta b^* = b^*_1 - b^*_0 \quad (4)$$

45 Arriba, el subíndice "0" representa el revestimiento (o artículo revestido) antes del tratamiento térmico y el subíndice "1" representa el revestimiento (o artículo revestido) tras el tratamiento térmico; y los números empleados (p.ej., a\*, b\*, L\*) son aquellos calculados mediante la técnica de coordenadas L\*, a\*, b\* (CIE LAB 1976) antes mencionada. Del mismo modo, ΔE puede calcularse usando la ecuación (1) sustituyendo a\*, b\*, L\* con los valores de Hunter Lab

ah, bh, Lh. También dentro del alcance de esta invención y la cuantificación de  $\Delta E^*$  se encuentran los números equivalentes si se convierten a aquellos calculados mediante cualquier otra técnica que emplee el mismo concepto de  $\Delta E^*$  como se ha definido arriba.

5 Se ha descubierto que haciendo más delgadas las capas de NiCr 8 y 10 se obtienen como resultado buenos valores  $\Delta E^*$  (más bajos) comparados con una situación donde las capas 8, 10 no se disminuyen de grosor. En determinados modos de realización de ejemplo, la capa 10 basada en NiCr superior se hace más delgada que la capa basada en NiCr inferior 8. En determinados modos de realización de ejemplo de esta invención, se disminuye el grosor de las capas basadas en NiCr 8, 10 y el artículo revestido resultante debido al tratamiento térmico tiene un valor  $\Delta E^*$  (reflectante del lado de vidrio) de no más de 3,0, más preferiblemente no más de 2,5, incluso más preferiblemente no más de 2,0 y posiblemente no más de 1,5.

Aunque pueden usarse diversos grosores en diferentes modos de realización de esta invención, los grosores y materiales de ejemplo para las respectivas capas en el sustrato de vidrio 1 en los modos de realización de las Fig. 1-2 son los siguientes, desde el sustrato de vidrio hacia fuera:

Tabla 1 (Materiales/grosores de ejemplo)

Capa	Intervalo (Å)	Más preferido (Å)	Ejemplo (Å)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (capa 20)	150-700 Å	200-600 Å	380 Å
NiCr (capa 8)	<= 12 Å	<= 10 Å	7-8 Å
Ag (capa 9)	30-170 Å	40-110 Å	67 Å
NiCr (capa 10)	<= 11 Å	<= 9 Å	6-8 Å
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (capa 15)	150-700 Å	200-600 Å	365 Å
ZrO <sub>2</sub> o ZrSiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> (capa 16)	40-400 Å	100-200 Å	150 Å

15

En determinados modos de realización de ejemplo de esta invención, los presentes artículos revestidos pueden tener las siguientes características ópticas, solares y/o de baja emisividad expuestas en la Tabla 2 cuando se miden monolíticamente.

Tabla 2: Características solares/baja emisividad (monolítico)

Característica	General	Más preferido	Aún más preferido
R <sub>s</sub> (ohm/cuadrado):	<= 20,0	<= 15,0	<= 10,0
T <sub>vis</sub> (%):	>= 50	>= 60	>= 70 o 75

20

Además, los artículos revestidos que incluyen revestimientos según determinados modos de realización de ejemplo de esta invención tienen las siguientes características ópticas (p.ej., cuando se proporciona el revestimiento o revestimientos sobre un sustrato de vidrio de sílice, sosa y cal transparente 1 de 1 a 10 mm de grosor, preferiblemente aproximadamente 4 mm de grosor). En la Tabla 3, todos los parámetros se miden monolíticamente (antes y/o después de tratamiento térmico).

25

Tabla 3: Características ópticas de ejemplo (monolítico)

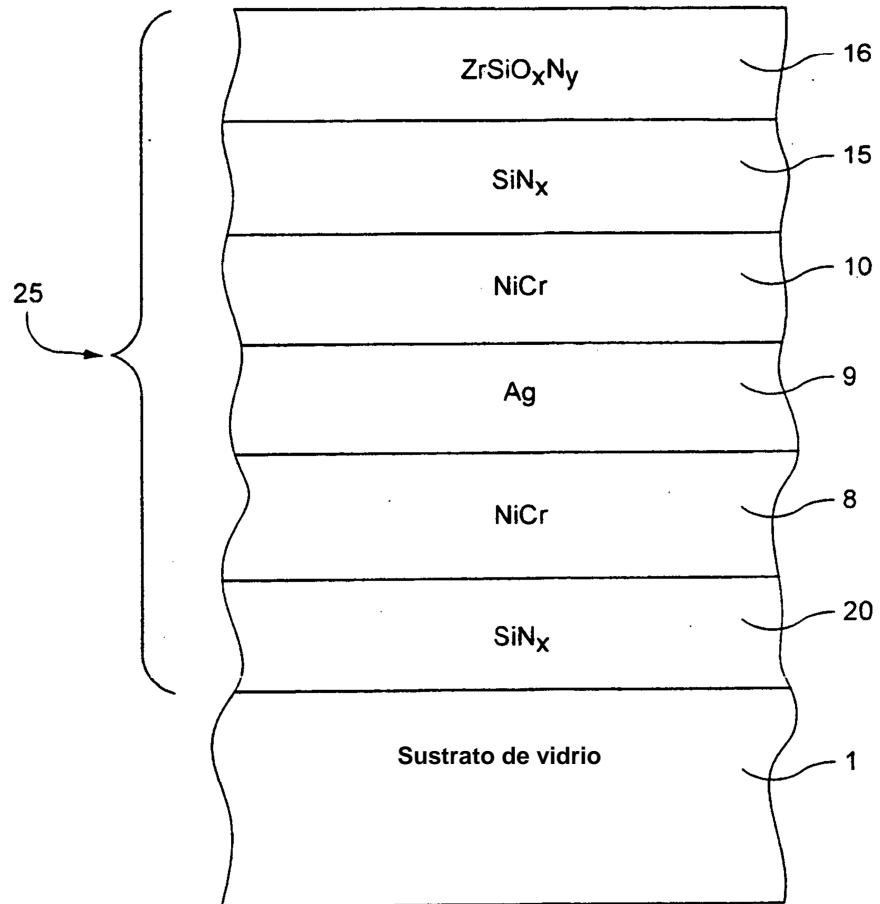
Característica	General	Más preferido	
$T_{vis}$ (o TY) (III. C, 2 grad.):	$\geq 60\%$	$\geq 70\%$ o 75%	
	$a^*_t$ (III. C, 2°):	-6 a +6	-3 a 0
	$b^*_t$ (III. C, 2°):	-10 a + 10,0	-4 a 0
	$L^*_t$ :	$\geq 89$	$\geq 90$
$R_fY$ (III. C, 2 grad.):		$\leq 10\%$	$\leq 6\%$
	$a^*_f$ (III. C, 2°):	-5 a +5	-3 a +2
	$b^*_f$ (III. C, 2°):	-14,0 a +10,0	-10,0 a +5
$R_gY$ (III. C, 2 grad.):	$L^*_f$ :	22-30 $\leq 11\%$	24-27 $\leq 7\%$
	$a^*_g$ (III. C, 2°):	-7 a +7	-2 a +2
	$b^*_g$ (III. C, 2°):	-10,0 a +10,0	-2,0 a +7
	$L^*_g$ :	23-38	25-37

Aunque la invención se ha descrito en relación con el modo de realización que se considera actualmente el más práctico y preferido, se entenderá que la invención no debe limitarse al modo de realización revelado, sino que por el contrario, se pretende cubrir diversas modificaciones y configuraciones equivalentes incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

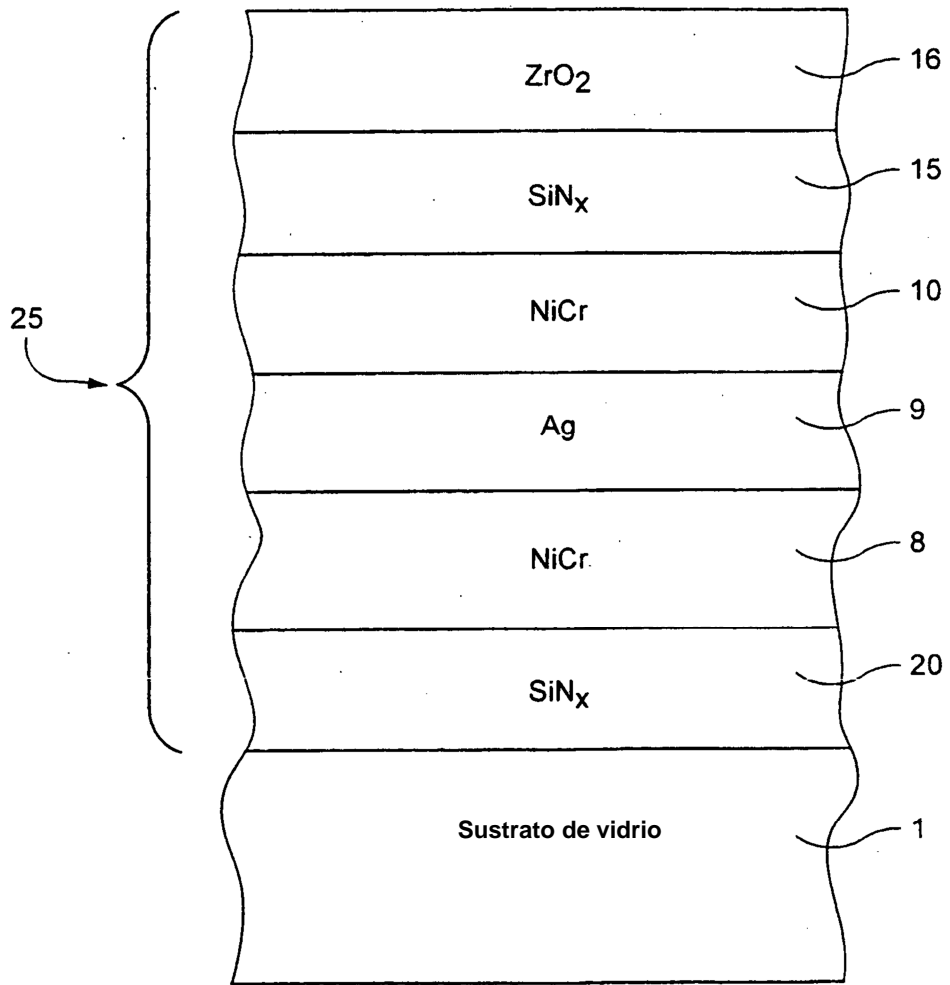
5

**REIVINDICACIONES**

1. Un artículo revestido que incluye un revestimiento (25) soportado por un sustrato de vidrio (1), comprendiendo el revestimiento (25), en este orden desde el sustrato de vidrio hacia fuera:
  - una primera capa dieléctrica (20);
  - 5 una primera capa de contacto (8);
  - una capa reflectante de infrarrojos (IR) (9) que comprende plata situada en el sustrato sobre al menos y en contacto con la primera capa de contacto (8);
  - una segunda capa de contacto (10) que comprende Ni y/o Cr situada sobre y en contacto con la capa reflectante de IR (9);
  - 10 una segunda capa dieléctrica (15) que comprende nitruro de silicio situada sobre la segunda capa de contacto (10); y
  - una capa dieléctrica superior (16) que comprende oxinitruro de silicio-circonio situada sobre y en contacto con la segunda capa dieléctrica que comprende nitruro de silicio; donde la ratio atómica Zr/Si en la capa de oxinitruro de silicio-circonio es de 1,0 a 5,0.
  - 15 donde:
    - la primera capa dieléctrica (20) comprende nitruro de silicio;
    - la primera capa de contacto comprende Ni o/y Cr (8);
    - la segunda capa dieléctrica (15) está en contacto con la segunda capa (10).
- 20 2. El artículo revestido de la reivindicación 1, donde la primera capa dieléctrica (20) comprende nitruro de silicio y está en contacto directo con el sustrato de vidrio (1).
3. El artículo revestido de la reivindicación 1, donde el artículo revestido tiene una resistencia laminar ( $R_s$ ) no superior a aproximadamente 15 ohm/cuadrado y una transmisión visible de al menos aproximadamente el 70%.



*Fig. 1*



*Fig. 2*